JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN
DER
CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

A. v. BAEYER, O. WALLACH, E. FISCHER,
C. GRAEBE, TH. ZINCKE UND J. THIELE

BAND **403.**

LEIPZIG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG
1914.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhaltsanzeige des 403. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der technischen Hochschule Karlsruhe:

Steinkopf, Wilhelm, Studien in der Thiophenreihe . 1

I. Derselbe und Georg Kirchhoff, Die Darstellung von Thiophen aus Acetylen 1

II. Derselbe, Überführung homologer Butadiene in homologe Thiophene 11

III. Derselbe, Über 2-Thiophenin 17

IV. Derselbe und Georg Lützkendorf, Über Pyridino-2,3-thiophen 45

V. Derselbe und Martin Bauermeister, Über Quecksilberchloridthiophene 50

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen:

Wallach, O., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle. [Abhandlung CXVI.] 73

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Berlin:

Fischer, Emil, Über eine neue Klasse von aliphatischen Arsenverbindungen 106

Zweites und Drittes Heft.

Mitteilung aus dem Würzburger Universitätslaboratorium:

Pauly, H., R. Gilmour und G. Will, Eine direkte Benzolringspaltung ohne Abbau. I. 119

Digitized by Google

Seite

Mitteilung aus dem chemischen Institut des Physikalischen Vereins und der Akademie zu Frankfurt a. Main:

Mayer, Fritz, und Gerhard Balle, Zur Kenntnis der Pschorrschen Phenanthrensynthese 167

Mitteilung aus dem Kent Laboratorium für Chemie der Universität Chicago:

Nef, U. J., Dissoziationsvorgänge in der Zuckergruppe . 204

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN DER CHEMIE.

403. Band.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der technischen Hochschule Karlsruhe.

Studien in der Thiophenreihe;

von *Wilhelm Steinkopf.*

I. Die Darstellung von Thiophen aus Acetylen[1];

von *Wilhelm Steinkopf* und *Georg Kirchhoff.*

(Eingelaufen am 13. November 1913.)

Da im Steinkohlenteer-Benzol nur geringe Mengen Thiophen enthalten sind, die zudem sowohl durch Sulfonierung[2]) wie durch Behandlung mit Quecksilberoxyd und Essigsäure[3]) nur sehr umständlich zu isolieren sind, so daß sie eine Gewinnung dieses Körpers in größerem Maße nicht gestatten, wurden schon frühzeitig eine Reihe synthetischer Darstellungsweisen für Thiophen ausgearbeitet.[4]) Aber alle diese Synthesen liefern Thiophen nur in kleiner, zum Teil nur minimaler Menge und kommen daher als Darstellungsmethoden nicht in Betracht mit Ausnahme derjenigen aus bernsteinsaurem Natrium

[1]) D. R.-P. 252375.

[2]) V. Meyer, Die Thiophengruppe 1888, 2.

[3]) Dimroth, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 759 (1899).

[4]) V. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2176 (1883); **18**, 217 (1885). Paal und Tafel, ebenda **18**, 456, 688 (1885). Tiemann und Haarmann, ebenda **19**, 1280 (1886).

Digitized by Google

und Phosphorpentasulfid[1]), bei der aber der zu hohe Preis des Ausgangsmaterials einer größeren Verwendung hindernd im Wege steht.

Wir haben nun, fußend auf den V. Meyerschen Versuchen und von dem gleichen Gedanken wie er ausgehend, daß man den Schwefel zweckmäßig im Entstehungszustande anwenden müsse, versucht, *Acetylen* mit Hilfe von *Pyrit* in Thiophen überzuführen.[2])

Gegenüber der von V. Meyer durchgeführten Thiophendarstellung aus *Äthylen* und Pyrit, bei der eine Kondensation zu einem Thiophenring nur unter gleichzeitiger Wegoxydation von vier Wasserstoffatomen erfolgen kann, verspricht die aus *Acetylen*, bei der eine solche Oxydation nicht nötig ist, schon a priori einen größeren Erfolg. Bei der Einwirkung von Leuchtgas auf glühenden Pyrit, bei der V. Meyer nur geringe Mengen Thiophen erhielt, ist vielleicht in der Hauptsache das im Leuchtgas vorhandene Acetylen der Träger der Reaktion gewesen.

Ein erster Versuch, bei dem wir Acetylen, analog den V. Meyerschen Bedingungen, über schwach glühenden, gepulverten Pyrit leiteten, lieferte uns eine kleine Menge einer teerigen Flüssigkeit, in der wir mit Hilfe der Indopheninreaktion nur geringe Mengen von Thiophen nachweisen konnten. Im Reaktionsrohr fand infolge der Zersetzung des Acetylens eine starke Rußabscheidung statt. Es stellte sich bald heraus, daß eine so hohe Temperatur gar nicht notwendig war, sondern daß Acetylen schon bei etwa 260° langsam mit Pyrit unter Bildung flüssiger Kondensationsprodukte reagiert. Systematische Untersuchungen ergaben als Optimum der Temperatur etwa 300°. Acetylen allein liefert bei so niederer

---

[1]) Volhard u. Erdmann, Ber. d. d. chem. Ges. 18, 454 (1885).

[2]) Daß dieser naheliegende Gedanke seinerzeit von V. Meyer nicht ausgeführt wurde, liegt wohl nur daran, daß Acetylen damals ein schwer zugänglicher Körper war.

Digitized by Google

Temperatur keine flüssigen Produkte[1]), es war also keine Gefahr, daß sich neben Thiophen Benzol bildete, dessen Trennung von Thiophen auf chemischem Wege hätte erfolgen müssen.

Im Anfang führten wir die Versuche in Glasröhren aus, die sich in einem eigens dafür konstruierten Ofen befanden, der eine möglichst gute Regelung der Temperatur erlaubte. Da diese Apparatur aber die Darstellung größerer Mengen nicht gestattete, auch die Röhren zuweilen sprangen, so haben wir die Hauptversuche in einem im experimentellen Teile beschriebenen eisernen Ofen durchgeführt.

Wir erhielten so als Reaktionsprodukt eine braune, leicht bewegliche Flüssigkeit von außerordentlich unangenehmem, an Knoblauch erinnerndem Geruche. Dieses Destillat bestand zu etwa 40—50 Proz. aus Thiophen, das in einem Reinheitsgrade von etwa 95 Proz. herausdestilliert werden konnte. Außerdem waren etwa 10 Proz. tiefer siedende Fraktionen vorhanden, die schon bei etwa 20° zu sieden begannen. Der Rest bestand aus höher siedenden Anteilen, die nur zum kleinen Teile, selbst im hohen Vakuum, ohne Zersetzung destilliert werden konnten, sondern sich dabei unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzten. Wir sind bisher nicht dazu gekommen, diese tieferen und höheren Fraktionen in ihre einzelnen Bestandteile zu zerlegen. Wir können nur so viel sagen, daß Benzol, wenigstens in nachweisbaren Mengen, und Schwefelkohlenstoff nicht vorhanden waren. Eine bei etwa 200° siedende Fraktion ergab mit Isatin deutliche Indopheninreaktion; in ihr muß also noch ein Thiophenhomologes enthalten sein. Die am tiefsten siedenden Fraktionen sind diejenigen, die den penetranten Geruch

[1]) Siehe dazu Berthelot, Compt rend. **62**, 905 (1865); **63**, 479, 515 (1866); Ann. chim. [4] **9**, 445 (1866); **12**, 52, 64 (1867); **16**, 143, 172 (1869) usw. und R. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1609 (1912); **46**, 3183 (1913).

Digitized by Google

bedingen, ein Geruch, der auch dem so gewonnenen Thiophen trotz sorgfältigsten Destillierens stets mehr oder weniger anhaftet und auch durch Destillation über Natrium nicht völlig entfernt werden kann.[1]) Nur durch Reinigung über die Quecksilberoxyacetatverbindung kann man es ganz davon befreien.

Auffallend ist bei diesen Versuchen die relativ tiefe Temperatur von 260—300°, bei der das Acetylen schon kondensiert wird, während doch bei der bekannten Kondensation des Acetylens zu Benzol nach Berthelot[2]) die Reaktion sich erst bei der Temperatur des erweichenden Glases vollzieht; nach den genaueren Versuchen R. Meyers[3]) beträgt das Temperaturoptimum dafür, allerdings in 50prozentiger Mischung mit Wasserstoff, 640—650°. Nur durch starke Katalysatoren, wie pyrophores Eisen, kann hierbei die Reaktionstemperatur wesentlich herabgedrückt werden. Katalytische Einflüsse können wir aber bei unserer Reaktion nicht annehmen. Denn daß nicht etwa im Pyrit stets vorhandene Verunreinigungen solche bewirken, geht daraus hervor, daß nicht nur Markasit, sondern auch aus Schwefeleisen und Schwefel hergestellter künstlicher Pyrit ganz analog wirkte. Schwefeleisen allein wirkt bei gleicher Temperatur auf Acetylen nicht oder doch nur in sehr geringem Maße kondensierend.

Man muß also wohl annehmen, daß der aus dem Pyrit stammende Schwefel kondensierend auf das Acetylen wirkt. In neuester Zeit gefundene Tatsachen, über die erst später zu berichten sein wird, machen es wahrscheinlich, daß die Thiophenbildung in der Weise erfolgt, daß zuerst zwei Acetylene sich zu einem ungesättigten

---

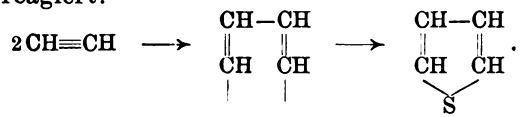
[1]) Übrigens zeigte auch Thiophen, das von Kahlbaum oder Schuchardt bezogen war, wenn auch in sehr schwachem Maße, einen ähnlichen Geruch, war also auch nicht völlig rein.

[2]) a. a. O.

[3]) a. a. O.

Digitized by Google

Rest kondensieren, der dann mit Schwefel unter Ringschluß reagiert:



Daß das Thiophen des Steinkohlenteers aus Acetylen und Schwefel entsteht, ist eine fast selbstverständliche Annahme. Aber auch das Vorkommen von Thiophenen im Erdöl[1]) könnte auf der gleichen Bildungsweise beruhen; daß Acetylenkohlenwasserstoffe, wenn überhaupt, nur in sehr geringen Mengen im Erdöl gefunden wurden[2]), scheint nicht gegen diese Annahme zu sprechen, da auch hier, wie es R. Meyer für das Leuchtgas hervorhebt, das Acetylen zum größten Teile zu Kondensationsreaktionen verbraucht worden sein kann. Jedenfalls erscheint die Bildung aus Acetylenen wahrscheinlicher, als die aus Äthylenkohlenwasserstoffen, da Athylen und Körper vom Typus des Butadiens erst bei wesentlich höheren Temperaturen und in sehr geringer Ausbeute Thiophene liefern (vgl. die folgende Mitteilung).

Experimenteller Teil.

I. Die Apparatur.

Versuche in kleinerem Umfange, bei denen sich der Pyrit in Glasröhren befand[3]), zeigten uns die Möglichkeit, bei Temperaturen von etwa 300° Acetylen und Pyrit unter Bildung beträchtlicher Mengen Thiophens zur Reaktion zu bringen; dabei ergab sich, daß zur Erzielung einer möglichst hohen Ausbeute der Pyrit in recht feiner Form vorliegen mußte, und daß ferner seine

[1]) Edeleanu und Filiti, Bull. soc. Chim. (3) **23**, 384 (1900). Le Pétrol. Roum. **1907**, 12. Charitschkoff, Zentralbl. **1899** II, 920. Girard, Petrol. 2. N. 3 (1906). Jour. du Petrol. **1906**, 69.

[2]) Siehe z. B. Charitschkoff, Chem.-Zeitung Rep. **1897**, 203, und Engler u. Otten, Dissertat. des letzteren, Karlsruhe 1888, 17.

[3]) Näheres über die verschiedenen benutzten Apparate siehe die demnächst erscheinende Dissertation G. Kirchhoff, Zürich.

Digitized by Google

Oberfläche häufig zu erneuern war, da dieselbe durch Rußbildung nach einiger Zeit unwirksam wurde. Nach mehrfachen Veränderungen haben wir für größere Versuche folgende Apparatur verwendet:

Die Acetylenentwicklung geschah in Apparaten aus Eisenblech von 1 m Höhe, die im Prinzip dem von Steinkopf[1]) angegebenen Laboratoriumsapparat glichen. Sie lieferten etwa 200 Liter Acetylen pro Stunde. Das Acetylen passierte einen Überdruckregulator sowie einen größeren Gasometer, der Schwankungen in der Acetylenentwicklung ausglich, darauf Waschflaschen mit Wasser, Trockentürme mit Chlorcalcium und schließlich Meßapparate, die die jeweilige Gasgeschwindigkeit abzulesen gestatteten. Von da trat das Acetylen in den Reaktionsofen ein.

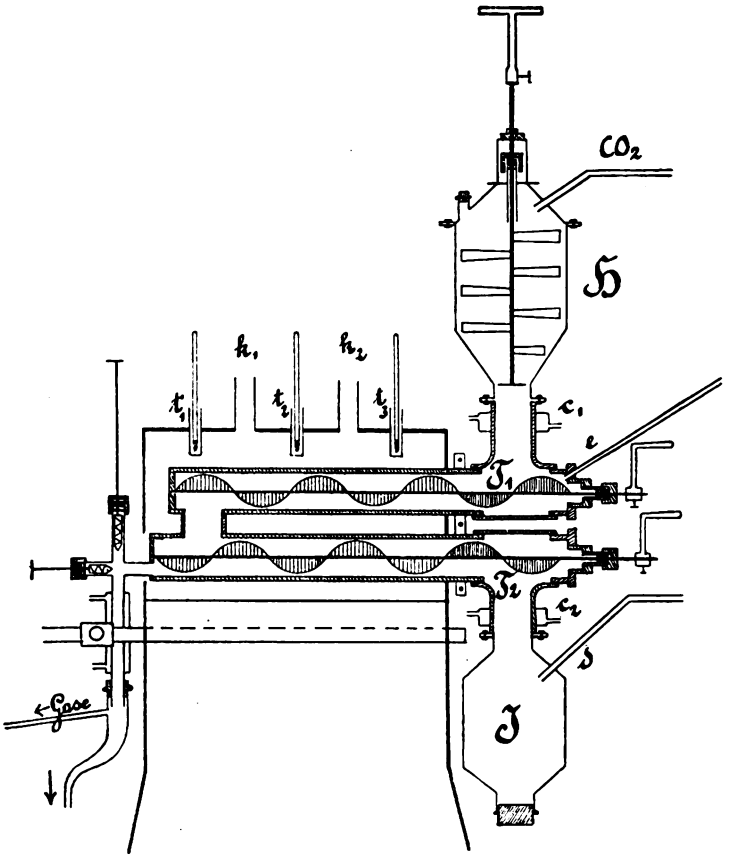
Der Reaktionsraum dieses Ofens bestand aus zwei eisernen Röhren, deren kürzeres oberes durch einen Winkel mit dem unteren in Verbindung stand. In den Röhren befanden sich eiserne Transportschnecken T_1 und T_2, die, in luftdicht schließenden Stopfbüchsen gelagert, von außen drehbar waren und dazu dienten, von dem Vorratsbehälter H frischen Pyrit in die Röhren hinein und den verbrauchten aus den Röhren heraus in das Gefäß J zu schaffen, aus dessen unterer mit einem Gummistopfen versehener Öffnung er nach Beendigung des Versuches entfernt werden konnte. Der Vorratsbehälter H faßte etwa 10 kg Pyrit, der mit Hilfe einer Schaufelvorrichtung nach und nach in den Ofen geschafft werden konnte.

Die Dichtung zwischen dem Vorratsbehälter bzw. dem Gefäß J und dem Ofen geschah durch Gummiringe, die zwischen eisernen Flanschen lagen und durch die Kühler c_1 und c_2 vor der Hitze des Ofens geschützt waren. Der Pyrit wurde durch einen am Deckel des Vorratsgefäßes angebrachten Tubus eingefüllt; ein eben-

[1]) Chem.-Zeitung. **1909**, 969.

Digitized by Google

falls an diesem Deckel angebrachter Rohransatz diente zum Einleiten von Kohlensäure. Das Acetylen wurde durch die Rohrstücke *d* und *e* eingeführt. Zur Vermeidung von Verstopfungen durch aufgewirbelten Pyrit



diente eine am Ende des Ofens angebrachte Vorrichtung, die ein Durchputzen in vertikaler und horizontaler Richtung erlaubte. Der ganze Ofen war mit Eisenblech umgeben und mit Asbest umkleidet. Innen war eine in der Figur nicht gezeichnete Vorrichtung angebracht, die die Flammengase zwang, direkt um die Röhren zu streichen, so daß eine möglichst gleichmäßige Temperatur

Digitized by Google

gewährleistet war. Die Kamine k_1 und k_2 sorgten für den nötigen Zug; die Temperatur wurde bei t_1—t_3 abgelesen. Geheizt wurde durch zwei verstellbare Röhrenbrenner; wir konnten leicht Temperaturen bis etwa 350° erreichen.[1])

Die aus dem Ofen austretenden Gase passierten einen kleinen Metallkühler; der dort nicht kondensierte Anteil ging durch eine mit Eis-Kochsalz gekühlte Glasschlange, die dort austretenden Gase wurden durch ein horizontales, 1,50 m langes eisgekühltes Glasrohr geschickt, das mit Paraffinöl überschichtete Tonkugeln enthielt und am Ende mit einem Hahn versehen war, um nach Bedarf von dem Paraffinöl abzulassen, dessen Volumen durch Absorption leicht flüchtiger Anteile stark wuchs. Das dann noch verbleibende Gas ging durch einen Strommesser, der es gestattete, seine Menge mit dem angewandten Acetylen zu vergleichen, und schließlich wurde es wegen seines üblen Geruches verbrannt, zweckmäßig aus einem Schnittbrenner.

II. Ausführung der Reaktion.

Vorratsbehälter und Reaktionsröhren wurden mit staubfeinem Pyrit[2]) beschickt und dann die ganze Apparatur mehrfach evakuiert und darauf mit Kohlensäure gefüllt, um alle Luft zu vertreiben. Dann wurde der Ofen angeheizt, während nur noch ein sehr schwacher Kohlendioxydstrom ihn passierte. War die Temperatur auf etwa 260° gestiegen, so wurde mit dem Einleiten des Acetylens begonnen. Auf Grund vieler Versuche wurde für unseren Ofen als günstigste Temperatur 280 bis 310° ermittelt; bei einer Acetylengeschwindigkeit von etwa 50 Litern für das obere und etwa 100 Litern für

[1]) Der Ofen wurde nach unserer Angabe von Hofschlossermeister Blum, Karlsruhe, angefertigt.

[2]) Der Pyrit wurde uns in liebenswürdiger Weise von der chemischen Fabrik Rhenania-Rheinau zur Verfügung gestellt, wofür wir derselben bestens danken.

Digitized by Google

das untere Reaktionsrohr erhielten wir pro Stunde etwa 100 ccm eines dunklen Kondensats. Dabei entwichen unkondensierte Gase in etwa $^1/_3$ der angewandten Acetylenmenge.

Sobald die Reaktion träge wird, was an der langsamen Destillation kenntlich ist, wird aus dem Vorratsbehälter frischer Pyrit nachgefüllt und der verbrauchte durch vorsichtiges und langsames Drehen der Transportschnecken aus dem Reaktionsrohr herausgeschafft. Zweckmäßig wird während des Drehens der Acetylenstrom auf ein Minimum eingestellt, da sonst leicht der aufgewirbelte Pyrit in die Vorlagen gelangt und diese verstopft.

Im Laufe eines Tages haben wir auf diese Weise bis zu 800 g Destillat hergestellt. Außerdem wurde eine beträchtliche Menge aus dem Paraffinöl gewonnen.

III. Aufarbeitung der Reaktionsprodukte.

Durch die Anordnung der Kondensationsvorrichtungen wurde schon während der Darstellung selbst eine gewisse Fraktionierung des Destillates erzielt. In der ersten Vorlage sammelten sich in der Hauptsache die hochsiedenden, in der zweiten die mittleren Produkte, während von dem Paraffinöl die Hauptmenge der sehr tief siedenden Teile absorbiert wurde. Gleichwohl enthalten alle drei Fraktionen Thiophen.

Zunächst wurden aus dem Paraffinöl alle bis etwa 120° siedenden Teile abdestilliert (das Paraffinöl selbst siedete erst über 200°) und sodann die aus dem Wasserkühler stammenden, hochsiedenden Teile in gleicher Weise behandelt. Die so erhaltenen Destillate und die aus dem Eiskühler stammenden Anteile wurden nun zunächst in zwei Fraktionen zerlegt, Fraktion I bis 70°, Fraktion II von 70—105°. Fraktion I wurde dann einer weiteren Rektifikation mit einem Hahnschen Fraktionieraufsatz, der mit Alkohol gefüllt war, unterworfen, wobei in der Hauptsache die unter 80° siedenden Teile übergingen. Aus diesen konnten trotz mehrfachen Frak-

Digitized by Google

tionierens bisher einheitliche Produkte nicht erhalten werden. Der Rückstand wurde mit Fraktion II vereinigt und daraus durch mehrfaches Fraktionieren mit einem Mehrkugelaufsatz nach Le Bel-Henninger, zum Schluß über Natrium, das *Thiophen* vom Siedep. 82—84° gewonnen. Ausbeute etwa 40 Proz. des Rohproduktes.

Eine völlige Reinigung konnte allerdings auf diesem Wege nicht erzielt werden. Stets enthielt das Produkt geringe Mengen der leicht siedenden Anteile, was schon am Geruch kenntlich war. Infolgedessen stimmten auch spez. Gewicht (gef. 1,040 bei 22°, angegeben 1,062 bei 23°) sowie die Analyse nicht genau.

0,1342 g gaben 0,2852 CO_2 und 0,0643 H_2O.
0,1763 g „ 0,3736 CO_2 „ 0,0819 H_2O.

	Ber. für C_4H_4S	Gef.	
C	57,07	57,96	57,79
H	4,84	5,35	5,16

Der Körper zeigte alle charakteristischen Thiophenreaktionen, insbesondere die Indopheninreaktion. Durch Kochen mit Quecksilberoxyd und Essigsäure lieferte er die Quecksilberoxyacetatverbindung[1]), aus der nun mit Salzsäure vollkommen reines Thiophen regeneriert werden konnte.

0,1508 g gaben 0,3148 CO_2 und 0,0639 H_2O.

	Ber. für C_4H_4S	Gef.
C	57,07	56,93
H	4,84	4,74

Wie aus späteren Versuchen hervorging, schaden die kleinen Verunreinigungen in dem nur durch Destillation gereinigten Thiophen bei weiteren Umsetzungen in keiner Weise.

Acetylen und Markasit bzw. synthetischer Pyrit.

Durch ein mit gepulvertem Markasit beschicktes Glasrohr, das in einem Bombenofen auf 300° erhitzt wurde, wurde Acetylen geleitet. Man erhielt so 40 g

[1]) Dimroth, a. a. O.

Digitized by Google

eines braunen Kondensates, das in folgende Fraktionen zerlegt wurde:

1. bis 80°:	2,0 g	=	5 Proz.
2. „ 100°:	11,5 g	=	28 „
3. „ 120°:	3,0 g	=	7,5 „
Rückstand:	23,0 g	=	58,5 „

Fraktion 2 gab intensiv die Indopheninreaktion.

In gleicher Weise wurde Acetylen mit synthetischem Pyrit, der durch Erhitzen eines Gemenges von Schwefeleisen und Schwefel gewonnen war[1]), zur Reaktion gebracht. Das erhaltene Kondensat (87 g) zerfiel beim Destillieren in folgende Fraktionen:

1. 40—70°:	6,4 g	=	7,33 Proz.
2. bis 82°:	6,0 g	=	6,86 „
3. „ 87°:	30,0 g	=	34,32 „
4. „ 100°:	6,0 g	=	6,86 „
Rückstand:	37,0 g	=	44,62 „

Fraktion 3 zeigte die typischen Thiophenreaktionen.

II. Überführung homologer Butadiene in homologe Thiophene;

von *Wilhelm Steinkopf.*

Homologe Thiophene sind bisher nur schwer zugänglich und teils nach der Fittigschen bzw. Friedel-Craftsschen Methode aus Thiophen selbst bzw. seinen Halogenderivaten, allerdings in recht mäßigen Ausbeuten[2]), gewonnen worden, teils erhält man sie durch ringsynthetische Methoden, insbesondere durch Ein-

[1]) Handwörterbuch der Chemie, 2, 1134 (1875).

[2]) Siehe z. B. V. Meyer u. Kreis, Ber. d. d. chem. Ges. 17, 1562 (1884).

Digitized by Google

wirkung von Phosphorsulfiden auf Körper, die die Gruppe —CO—CH—CH—CO— enthalten.[1]) In einigen Fällen kam man auch durch Einwirkung von Schwefel auf Äthylenverbindungen, wie Styrol, Zimtsäure[2]) oder Stilben[3]) zum Ziele. Außerdem gibt es noch einige spezielle Darstellungsweisen. Fast alle diese Methoden leiden aber an ungenügenden Ausbeuten oder an zu großer Kostbarkeit der Ausgangsmaterialien.[4])

Nach der in der vorigen Abhandlung beschriebenen, recht glatten Bildung von Thiophen aus Acetylen und Pyrit ist es wahrscheinlich, daß homologe Acetylene ebenso leicht homologe Thiophene liefern werden. Leider sind aber homologe Acetylene ebenfalls recht schwer zugänglich.[5]) Nun sind in letzter Zeit Butadiene, wie Isopren und einige Homologe recht leicht zugänglich geworden, und da sie alle die Vierkohlenstoffkette des Thiophenringes, die aus den Acetylenen durch Kondensation erst gebildet werden muß, schon besitzen, so erschien es nicht ausgeschlossen, daß in ihnen ein geeignetes Material zur bequemen und billigen Darstellung homologer Thiophene vorläge. Allerdings muß im Gegensatz zur Bildung des Thiophens aus Acetylen der Schwefel hier auch noch eine oxydierende Wirkung entfalten, wenn z. B. aus Butadien Thiophen entstehen soll. Immerhin scheinen die Verhältnisse hier noch günstiger

[1]) Paal, Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2251 (1885). Kues u. Paal, ebenda 19, 556, 3142 (1886). Zelinsky, ebenda 21, 1835 (1888).

[2]) Baumann u. Fromm, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 891 (1895).

[3]) Dieselben, Ber. d. d. chem. Ges. 24, 1456 (1891). Baumann u. Klett, ebenda 24, 3309 (1891).

[4]) Im Steinkohlenteer sind homologe Thiophene in zur Gewinnung zu geringer Menge vorhanden, außerdem ließe sich eine Trennung der verschiedenen Isomeren nur mit Mühe durchführen.

[5]) Für Dimethylacetylen ist allerdings in neuerer Zeit eine bequeme Darstellungsweise durch Einwirkung von Methylalkohol auf Calciumcarbid unter Druck gefunden worden (D.R.-P. Nr. 253802). Versuche, daraus das bisher sehr schwer zugängliche Tetramethylthiophen zu gewinnen, sollen in Kürze angestellt werden.

Digitized by Google

zu liegen als bei den Äthylenen, da zu ihrer Überführung in Thiophene Kondensation und Oxydation nötig ist.

Ich habe nun versucht, durch Überleiten von *Isopren* bzw. *2,3-Dimethylbutadien*[1]) über Pyrit *3-Thiotolen* bzw. *3,4-Thioxen*[2]) zu erhalten. Dabei zeigte sich zunächst, daß bei 300—340°, wo die Bildung von Thiophen aus Acetylen sich ja sehr leicht vollzieht, Isopren bzw. Dimethylbutadien mit Pyrit überhaupt nicht reagieren. Erst bei dunkler Rotglut entwich als Zeichen eingetretener Reaktion Schwefelwasserstoff, und es entstanden braune, leicht flüssige, nach schwefelhaltigen Nebenprodukten riechende Destillate, aus denen durch mehrfaches Fraktionieren die gewünschten Thiophenhomologen, allerdings in sehr geringer Ausbeute, erhalten werden konnten. Beide zeigten die angegebenen Siedepunkte sowie die Indophenin- und die Laubenheimersche Reaktion; die Analysen gaben etwas zu hohe Kohlenstoffwerte, ein Zeichen einer geringen, kohlenstoffreicheren Verunreinigung. Das 3-Thiotolen wurde daher zur sicheren Identifizierung in das Monoquecksilberchloridthiotolen übergeführt, das sich nach Löslichkeit und Analyse mit dem von Volhard[3]) dargestellten als identisch erwies. Für das 3,4-Thioxen war ein festes Derivat, das zu seiner Identifizierung hätte dienen können, nicht bekannt.[4])

---

[1]) Das Isopren war mir in liebenswürdigster Weise von den Herren Geheimrat Harries-Kiel und Prof. Staudinger-Zürich, das Dimethylbutadien von den Farbenfabriken vorm. Fr. Baeyer u. Co., sowie von der Badischen Anilin- und Sodafabrik zur Verfügung gestellt, wofür ich verbindlichst danke.

[2]) Bezüglich der Bezifferung des Thiophenkernes siehe z. B. Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 3811 (1910).

[3]) Volhard, diese Annalen **267**, 176 (1892).

[4]) Die bei der Reaktion entstehenden Nebenprodukte wurden nicht weiter untersucht, da sie für die vorliegende Frage ohne Interesse waren. Die pyrogene Zersetzung von Butadienen ist übrigens in neuester Zeit von Staudinger, Endle und Herold [Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 2466 (1913)] eingehend geprüft worden.

Digitized by Google

Isopren und Dimethylbutadien lassen sich also tatsächlich in die entsprechenden homologen Thiophene überführen, und analog werden sich wahrscheinlich auch die übrigen Butadiene verhalten. Nur verläuft diese Überführung erst bei so hoher Temperatur und mit so geringen Ausbeuten, daß sie nur ein theoretisches, aber gar kein praktisches Interesse besitzt.[1])

Ich habe dann noch versucht, durch Überleiten eines Gemisches von Thiophen- und Alkoholdampf über Zinkstaub, der auf 300—320° erhitzt war, Thiophen zu äthylieren; während aber nach der Angabe von Dennstedt[2]) diese Reaktion sich beim Pyrrol, Pyridin und in geringer Menge beim Phenol und Anilin durchführen läßt, habe ich zwar auch hier bis zu 320° siedende, zum Teil eigentümlich riechende Kondensationsprodukte erhalten, aus denen sich aber weder die gewünschten Äthylthiophene noch auch sonst einheitliche Produkte isolieren ließen.

Experimentelles.

Isopren und Pyrit.

In einem Verbrennungsofen befand sich ein beiderseitig offenes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase, das an dem einen Ende mit einem Destillierkolben, am anderen mit geeigneten Kühlvorrichtungen und Vorlagen versehen war. Das Rohr selbst war etwa bis zur Hälfte mit fein gepulvertem Pyrit beschickt und wurde, nachdem alle Luft durch Kohlendioxyd verdrängt war, auf dunkle Rotglut erhitzt. Dann wurden 20 g Isopren im Laufe von 20—25 Minuten über den Pyrit destilliert, indem dauernd ein ganz schwacher Kohlendioxydstrom durch den Apparat

[1]) Die umgekehrte Reaktion, Spaltung eines Thiophens in ein Butadien, ist von Heinemann durchgeführt. Er erhielt beim Überleiten eines Gemisches von 2-Thiotolendampf und Wasserstoff über erhitztes Kupfer offenbar nicht, wie er angibt, Isopren, sondern α-Methylbutadien. Silberrad, Gummizeitung 25, 1958 (1911).

[2]) Dennstedt, Ber. d. d. chem. Ges. 23, 2562 (1890) und 24, 2559 (1891).

Digitized by Google

geleitet wurde. Dabei entwich neben unkondensierbaren, weißen Dämpfen Schwefelwasserstoff. Im ganzen wurden so 150 g Isopren mit jeweils frischer Pyritbeschickung verarbeitet. Daraus wurden 52 g eines braunen, unangenehm nach schwefelhaltigen Produkten riechenden Destillats erhalten. Die bis 50° siedenden Teile wurden abgetrieben und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Dabei bildete sich über der wäßrigen Schicht ein leichteres, gelbes Öl; zur besseren Trennung wurde mit etwas Kochsalz versetzt, nach dem Abtrennen wurde das Öl mit verdünnter Natronlauge gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. So wurden 17,3 g eines gelben Öles von nicht unangenehmem, an die höheren Destillate der Thiophendarstellung erinnernden Geruche erhalten. Es verhielt sich auch insofern diesen Destillaten ähnlich, als es beim Stehen schon über Nacht nachdunkelte. Durch Fraktionieren wurden daraus zunächst 8,1 g einer bei 90—125° siedenden Fraktion gewonnen, die bei nochmaligem, vorsichtigen Rektifizieren 3,3 g *3-Thiotolen* vom Siedep. 109 bis 115° (das meiste siedete bei 112—114°) lieferte.

0,1843 g gaben 0,4230 CO_2 und 0,1013 H_2O.
0,1677 g „ 0,3850 CO_2 „ 0,0926 H_2O.

	Ber. für C_5H_6S	Gef.	
C	61,24	62,59	62,62
H	6,12	6,11	6,14

Der Körper, der deutlichen Toluolgeruch zeigte, gab mit Isatin und Schwefelsäure intensive Indopheninreaktion, mit Phenanthrenchinon, Eisessig und Schwefelsäure lieferte er eine rein blaue Färbung. Übrigens zeigten auch die nächst tiefere und höhere Fraktion, wenn auch weniger schön, die Indopheninreaktion, enthielten also auch noch Thiotolen.

Monoquecksilberchlorid-3-thiotolen wurde erhalten, als 50 g kalt gesättigter Sublimatlösung, 10 g Natriumacetatlösung 1:2 und 0,5 g 3-Thiotolen, gelöst in 5 g Alkohol, in verschlossener Flasche 3 Stunden geschüttelt und dann über Nacht stehen gelassen wurden. Der entstandene

Digitized by Google

weiße Niederschlag wurde zur Trennung von mitentstandener Diquecksilberchloridverbindung aus Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser umkrystallisiert.

0,1023 g gaben 0,0727 $BaSO_4$.

	Ber. für C_6H_5ClSHg	Gef.
S	9,63	9,74

2,3-Dimethylbutadien und Pyrit.

Die analoge Reaktion zwischen 240 g Dimethylbutadien und Pyrit lieferte 83 g eines braunen Kondensats ebenfalls neben Schwefelwasserstoff und unkondensierbaren Dämpfen. Beim Destillieren mit Wasserdampf ging ein gelbes Öl über, dessen Menge nach dem Waschen mit Natronlauge und Wasser und dem Trocknen mit Chlorcalcium 67 g betrug. Beim Fraktionieren wurden etwa 25 g Dimethylbutadien zurückerhalten und außerdem folgende Fraktionen:

I.	80—100°	4,4 g
II.	bis 130°	0,9 g
III.	„ 160°	25,0 g
IV.	„ 190°	6,1 g.

Fraktion III lieferte nach zweimaligem Rektifizieren über Natrium 12,5 g einer bei 142—148° siedenden Substanz, die aromatisch roch, schwach gelblich aussah und mit Isatin und Schwefelsäure eine smaragdgrüne Färbung gab, die mit mehr Isatin langsam in blau überging.

0,1601 g gaben 0,3907 CO_2 und 0,1070 H_2O.

	Ber. für C_6H_8S	Gef.
C	64,28	66,40
H	7,14	7,43

Bei nochmaligem Rektifizieren wurden 6,4 g bei 142,5—146° siedendes Produkt erhalten. (Siedepunkt des 3,4-Thioxens nach Zelinsky 144—146°.)

0,1370 g gaben 0,3310 CO_2 und 0,0873 H_2O.

	Ber. für C_6H_8S	Gef.
C	64,28	65,89
H	7,14	7,08

Eine völlige Reinigung konnte also auch so nicht erzielt werden.

Digitized by Google

III. Über 2-Thiophenin;

von *Wilhelm Steinkopf.*

Amidoderivate des Thiophens sind bisher meines Wissens nur drei hergestellt worden: das Amidothiophen (Thiophenin) selbst[1]), das β-Amidothionaphthen und die β-Amidothionaphthencarbonsäure.[2])

Über alle drei Verbindungen ist nur recht wenig bekannt, obwohl ihre nähere Untersuchung von einigem Interesse wäre. Nicht einmal die Stellung der Amidogruppe im Thiophenin ist bisher ermittelt worden. Das liegt offenbar an der schwierigen Zugänglichkeit sowohl des Thiophenins selbst wie auch seines Ausgangsmaterials, des Nitrothiophens.

Zunächst war also eine zweckmäßigere Darstellungsweise für Nitrothiophen zu finden.

Von den Methoden zur Darstellung von Mononitrothiophen ist wohl die beste die von Pictet und Khotinsky[3]), bei der Acetylnitrat verwendet wird.

Dies Verfahren habe ich nun in Gemeinschaft mit G. Lützkendorf[4]) insofern wesentlich vereinfacht, als wir fanden, daß sich Thiophen in Eisessig- oder besser Essigsäureanhydridlösung mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und rauchender Salpetersäure zu etwa 70 Proz. d. Th. in Mononitrothiophen überführen läßt.[5])

Das Nitrothiophen wird von V. Meyer und Stadler[6])

[1]) Stadler, Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 1490, 2316 (1885).

[2]) Friedländer, diese Annalen **351**, 416, 418 (1907).

[3]) V. Meyer und Stadler, Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 2648 (1884). Francis, ebenda **39**, 3801 (1906). Pictet und Khotinsky, ebenda **40**, 1165 (907).

[4]) D. R.-P. 255394.

[5]) Auch mit Diacetylorthosalpetersäure [vgl. Pictet und Genequand, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2526 (1902)] läßt sich, wie wir fanden, Thiophen nitrieren; indessen sind die Ausbeuten hier geringer als mit rauchender Salpetersäure und Essigsäureanhydrid.

[6]) a. a. O.

Digitized by Google

als ein gelber, krystalliner Körper vom Schmelzp. 44° beschrieben. In gleicher Form haben auch wir es erhalten. Unter gewissen Umständen aber, z. B. beim Übertreiben kleiner Mengen von Nitrothiophen mit Wasserdampf, erhielten wir es als einen *fast rein weißen* Körper vom Schmelzp. 46,5°.[1]) Auch durch Lösen in Alkohol, Schütteln mit Tierkohle und Ausfällen mit Wasser wird es in fast weißen, verfilzten Nadeln erhalten. Die gelbe Farbe ist ihm demnach in reinster Form nicht eigen, sondern lediglich eine Folge seiner leichten Veränderlichkeit, da es sich ja, wie schon bekannt, am Licht sehr bald rot färbt.

Zur Reduktion des Nitrothiophens zum *Thiophenin* ist nach Stadler[2]) lediglich Zinn und *alkoholische* Salzsäure geeignet, und auch dies nur, weil man dabei das beständige Zinnchloriddoppelsalz des Thiophenins erhält. Die übrigen Reduktionsmittel, darunter auch Zinn bzw. Zinnchlorür und *wäßrige* Salzsäure, sollen nach Stadler entweder überhaupt nicht, oder gleich so heftig einwirken, daß das Thiophenmolekül unter Schwefelwasserstoffabspaltung zertrümmert wird. Die Reduktion mit Zinn und alkoholischer Salzsäure ist aber nicht gut brauchbar, weil das Arbeiten in so großer Verdünnung, wie es dabei nötig ist, unbequem ist, und weil man bei Verarbeitung größerer Mengen das Reduktionsprodukt in wenig reinem, braungefärbtem Zustande erhält.

Wir haben nun gefunden, daß die Reduktion sich auch mit Zinn bzw. Zinnchlorür und *wäßriger*, konz. Salzsäure, und zwar viel glatter und rascher als mit alkoholischer durchführen läßt, wenn man einerseits bei solchen Temperaturen arbeitet, daß überhaupt Reaktion eintritt (am besten bei 40—45°), andrerseits aber durch geeignete Kühlung die Reaktion mäßigt. Man erhält etwa 68 Proz. der Theorie an Zinndoppelsalz, und zwar

[1]) Reines Nitrobenzol ist nach Hantzsch auch farblos [Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1096 (1906)].

[2]) Stadler, Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 1490, 2316 (1885).

Digitized by Google

auch bei Verarbeitung größerer Mengen in recht reinen, schwach gelblichen, kleinen Kryställchen.[1])

Freies Thiophenin ist in reiner Form, wie schon erwähnt, bisher nicht dargestellt worden. Stadler[2]) gibt nur an, daß beim Versetzen der wäßrigen Lösung des Thiopheninchlorhydrats, das er aus der Zinnchloridverbindung durch Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff und vorsichtiges Eindunsten des Filtrates erhielt, mit Bikarbonat das Thiophenin als gelbes Öl ausfällt, das rasch verharzt. Mir ist die Darstellung von reinem Thiophenin gelungen, indem ich unter besonderen, im experimentellen Teile angegebenen Vorsichtsmaßregeln unter dauerndem Ausschluß von Luft arbeitete. Man kann dann das Thiophenin im Vakuum in einer Wasserstoffatmosphäre, allerdings nur unter beträchtlichen Verlusten, destillieren. Es siedet unter 11 mm Druck bei 77—79° und unter 1 mm Druck bei 61—62°, besitzt also einen dem Anilin, das unter 9 mm Druck bei 71° und unter 23 mm Druck bei 86° siedet, ganz ähnlichen Siedepunkt. Beim Erhitzen unter Atmosphärendruck zerfällt es in Ammoniak, Schwefelwasserstoff und einen verkohlten Rest.[3]) Es stellt eine schwach gelbliche Flüssigkeit von typischem Anilingeruch dar; bei völliger Abwesenheit von Luft ist es einige Tage beständig; die geringsten Spuren Sauerstoff bewirken jedoch ein baldiges Dunkel- und Festwerden. Ich habe geprüft, ob diese Empfindlichkeit gegen Sauerstoff seiner leichten Oxydierbarkeit oder Polymerisierbarkeit zuzuschreiben ist, und habe gefunden, daß frisch destilliertes Thiophenin, wenn man es mit Sauerstoff zusammenbringt, sehr rasch dunkel und fest wird, ohne zunächst Sauerstoff in größerer Menge

[1]) D. R.-P. 257462.

[2]) Stadler, a. a. O.

[3]) Diesen Zerfall könnte man durch die Gleichung ausdrücken:

$$C_4H_3SNH_2 \longrightarrow NH_3 + H_2S + 4C.$$

Daß er aber tatsächlich in dieser glatten Weise verläuft, ist kaum wahrscheinlich.

Digitized by Google

aufzunehmen; im Laufe von zwei Tagen wurden dann etwa $^1/_6$ der für ein Atom berechneten Menge Sauerstoff absorbiert. In Übereinstimmung damit ergab ein 4 Tage an der Luft gestandenes Thiophenin einen Stickstoffwert, der für die Formel $C_4H_3SNH_2 + {}^1/_4O$ ziemlich gut stimmte. Offenbar wirkt also der Sauerstoff primär als polymerisationsbeschleunigender Katalysator; sekundär nimmt dann das Polymerisationsprodukt Sauerstoff auf[1]). Diese katalytische Wirkung des Sauerstoffs geht auch daraus hervor, daß in einem Falle das Thiophenin, das in mit Wasserstoff gefüllten Kügelchen eingeschmolzen war, schon am nächsten Tage polymerisiert war, offenbar durch Spuren von beim Einschmelzen eingedrungener Luft, und zwar war ein Kügelchen, das fast ganz voll war, in dem also nur ganz minimale Mengen Sauerstoff enthalten sein konnten, noch hellgelb und flüssig, während der Inhalt der anderen, nur zu Hälfte gefüllten Kügelchen fast völlig polymerisiert war. Übrigens enthielt ein mehrere Tage an der Luft gestandenes Thiophenin noch immer ganz geringe Spuren nicht polymerisierten Produktes, das nach dem Ausziehen mit Äther als Acetylderivat (siehe unten) nachgewiesen werden konnte.

Die konzentrierte Lösung des Thiophenins färbt die Haut sehr bald intensiv und schön violett.

Wie gesagt, ist die Stellung der Amidogruppe im Thiophenin bisher nicht bekannt. Curtius und Thyssen[2]) haben zwar einen Versuch zur Konstitutionsaufklärung gemacht. Sie stellten aus 2-Thiophensäureester über das Hydrazid und Azid das 2-Thienylurethan dar und versuchten, dieses durch Salzsäure zum Thiophenin zu verseifen, aber, wie bei der Zersetzlichkeit auch des Thiopheninchlorhydrats fast vorauszusehen war, mit negativem Erfolge. Thyssen schloß daraus, daß

[1]) Siehe dazu Engler und Weißberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, S. 179.

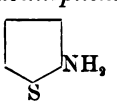
[2]) Curtius und Thyssen, Journ. f. prakt. Chem. (2) 65, 16 (1902).

Digitized by Google

dem Thiophenin die 2-Stellung wahrscheinlich nicht zukomme.

Ich habe umgekehrt durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Thiophenin ein Thienylurethan gewonnen. Dieses zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie das von Thyssen erhaltene, schmilzt aber um 4° höher; wenn auch dieser geringe Unterschied durch eine geringere Reinheit des Thyssenschen Produktes bedingt sein konnte (wie ich später fand, ist das auch tatsächlich der Fall), so konnte daraus doch nicht mit Sicherheit auf die Konstitution des Thiophenins geschlossen werden. Auf einem anderen Wege konnte ich indes einwandfrei die Konstitution des Thiophenins beweisen:

Aus Acetanhydrid und Thiophenin entsteht in Äther das *Acetylthiophenin* oder *Acetthiophenid.*[1]) Nun entsteht nach Rimini[2]) aus dem Oxim des Acetothienons durch die Beckmannsche Umlagerung ein Körper, der nach seiner Meinung offenbar Acetylthiophenin ist. Eine genauere Charakteristik des Körpers (Schmelzpunkt, Analyse, Löslichkeitsverhältnisse) gibt er allerdings nicht an. Ich habe daher den Versuch wiederholt und tatsächlich Acetthiophenid erhalten. Da nun das Acetothienon sicher eine 2-Verbindung ist (durch Oxydation kann man daraus zur 2-Thiophencarbonsäure kommen, deren Konstitution wieder durch ihre Darstellung aus Lävulinsäure über das 2-Thiotolen feststeht), so muß auch dem Thiophenin die Formel eines *2-Amidothiophens*



zukommen. Damit ist zugleich die Konstitution des Nitrothiophens, sowie aller aus dem Thiophenin durch Substitution in der Amidogruppe resultierenden Derivate mit Sicherheit bewiesen.

---

[1]) In Analogie zu den Aniliden bezeichne ich die Acylverbindungen des Thiophenins als „Thiophenide".

[2]) Rimini, Chem.-Ztg. 23, 266 (1899).

Digitized by Google

Ähnlich wie mit Acetanhydrid wurden mit anderen Säureanhydriden bzw. Chloriden, in guten Ausbeuten allerdings nur unter den im experimentellen Teil angegebenen Vorsichtsmaßregeln, andere Thiophenide, so z. B. das *Propionthiophenid*, das *Butyrthiophenid*, das *Benzthiophenid*, das *Bromacetthiophenid*, *Isovalerthiophenid* und *o-Toluylsäurethiophenid* gewonnen.

Alle so erhaltenen Thiophenide sind sehr schön krystallisierende, im Gegensatz zum Thiophenin gegen Sauerstoff völlig unempfindliche Substanzen, indem die Acylgruppen denselben schützenden Einfluß wie bei den aromatischen Aminen ausüben. Speziell das Acetthiophenid ist auch äußerlich dem Acetanilid, wie schon Rimini[1]) erwähnt, außerordentlich ähnlich. Die Schmelzpunkte der Thiophenide liegen alle höher als die der entsprechenden Anilinderivate:

	Schmelzp.		Schmelzp.
Acetthiophenid . . .	160—161°	Acetanilid . . .	115—116°
Bromacetthiophenid . .	160°	Bromacetanilid . .	130—131°
Propionthiophenid . .	110-110,5°	Propionanilid . .	105°
Butyrthiophenid . . .	129,5°	Butyranilid . . .	90°
Isovalerthiophenid . .	130—131°	Isovaleranilid . .	115°
Benzthiophenid . . .	172—173°	Benzanilid . . .	160—161°
o-Toluylsäurethiophenid	183—184°	o-Toluylsäureanilid	125°

Übrigens sieht man aus der Tabelle, daß der Einfluß der Substituenten auf den Schmelzpunkt bei den Thiopheniden ein wesentlich anderer ist, als bei den Aniliden. Während z. B. der Buttersäurerest bei den Aniliden eine größere Schmelzpunktserniedrigung hervorbringt, als der Propionsäurerest, ist das bei den Thiopheniden gerade umgekehrt. Auffallend ist auch der außerordentlich viel höhere Schmelzpunkt des Acetthiophenids gegenüber dem Acetanilid; am merkwürdigsten aber ist wohl, daß das o-Toluylsäurethiophenid um 10° höher als das Benzthiophenid schmilzt, während der

[1] Rimini, a. a. O.

Digitized by Google

Schmelzpunkt des o-Toluylsäureanilids um 35° unter dem des Benzanilids liegt.

Im Acetthiophenid[1]) läßt sich wie im Acetanilid das Wasserstoffatom der Amidogruppe durch Natrium ersetzen, und durch Einwirkung von Jodmethyl bzw. Jodäthyl auf das Natracetthiophenid erhält man das *Methyl-* bzw. *Äthyl*acetthiophenid, ersteres als einen bei 60° schmelzenden und bei 123,5—124,5° (13 mm) siedenden Körper, letzteren als eine bei 122—123° (15 mm) siedende Flüssigkeit, die auch bei stärkerem Abkühlen nicht erstarrt. Die Schmelzpunkte liegen hier also wesentlich tiefer als die der analogen Anilinderivate (Methylacetanilid schmilzt bei 101—102°, Äthylacetanilid bei 60°).

Verseift man die Alkylacetthiophenide durch kurzes Kochen mit konz. Salzsäure, so erhält man Lösungen der Alkylthiopheninchlorhydrate, daraus unter den bei der Herstellung von freiem Thiophenin angegebenen Vorsichtsmaßregeln freies *Methyl-* bzw. *Äthylthiophenin* als wasserhelle Flüssigkeiten von basischem Geruch, ersteres bei 88—92° (15 mm), letzteres bei 85—89° (2—3 mm) siedend. Beide halten sich bei völligem Luftabschluß längere Zeit unverändert; an der Luft sind sie fast ebenso empfindlich wie Thiophenin; sie werden rasch rot, dann braun und zähflüssig. Auch von den Alkylthiopheninen wird die Haut sehr rasch tiefviolett gefärbt.

Das Methyl- und Äthylthiophenin sind die ersten Vertreter alkylierter Thiophenine; Versuche zur Darstellung eines solchen hat zwar schon Stadler[2]) gemacht, der durch Erhitzen von salzsaurem Thiophenin und Methylalkohol im Rohr bei 250—280° zum Dimethylthiophenin kommen wollte, von dem er annahm, daß es infolge Substitution der beiden Amidowasserstoffatome durch Methyle beständiger als Thiophenin sei; er erhielt

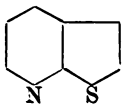
[1]) Das Acetthiophenid ist als Analogon des Antifebrins natürlich auch in physiologischer Beziehung interessant. Untersuchung über seine physiologische Wirkung ist im Gange.

[2]) Stadler, Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2319 (1885).

Digitized by Google

indes neben verkohlten Produkten nur Methylmercaptan. Wenn auch die Monoalkylthiophenine nicht diese außerordentlich große Zersetzlichkeit wie das Thiophenin zeigen, so sind sie doch immer noch so empfindlich, daß es unwahrscheinlich ist, daß Dialkylthiophenine eine erheblich größere Beständigkeit als Thiophenin besitzen.

Versuche, durch Erhitzen von Methylacetthiophenid mit Chlorzink zum Pyridinothiophen



zu kommen, analog der Bildung von Chinolin aus Methylacetanilid nach Pictet und Fert[1]), hatten keinen Erfolg. Ebenso haben Versuche zur Darstellung von Diacetthiophenid und Thienylphenylamin bisher nicht zum Ziele geführt.

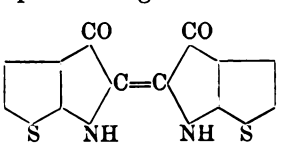
Behandelt man Acetthiophenid in Eisessiglösung mit Stickoxyden aus Arsenik und Salpetersäure, so erhält man nicht wie beim Acetanilid ein N-Nitrosoderivat, sondern einen *grünen*, bei gewöhnlicher Temperatur durchaus haltbaren Körper, der in allen üblichen Lösungsmitteln gar nicht oder so wenig löslich ist, daß er nicht gereinigt werden konnte. Zudem zersetzt er sich in fast allen Lösungsmitteln beim Erwärmen sofort unter Bildung eines braunen Körpers; nur in Säuren ist er mit grüner Farbe löslich. Alkalien lösen ihn leicht mit rotbrauner Farbe; beim Erwärmen der Lösung tritt Ammoniakentwicklung ein. Alle diese Erscheinungen erinnern an das Verhalten des p-Nitrosoanilins bzw. des p-Nitrosoacetanilids. Während aber diese leicht krystallisieren, ist die Umkrystallisierbarkeit des neuen Körpers merkwürdig. Jedenfalls kann mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden, daß auch hier eine *Kohlenstoffnitroso*verbindung vorliegt; im Gegensatz zum Acetanilid werden also im Acetthiophenid *Kernwasserstoffatome* leichter als

[1]) Pictet u. Fert, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 1903 (1890).

Digitized by Google

solche der Amidogruppe durch salpetrige Säure substituiert. Ein ähnliches Verhalten zeigt das Thiophenin gegenüber Diazoniumsalzen, indem es nach den Untersuchungen von Stadler[1]) damit nicht, wie Anilin, Diazoamidokörper, sondern Azofarbstoffe bildet. Es zeigen also primäre und sekundäre Amine der Thiophenreihe zuweilen ein Verhalten, das durchaus an das der *tertiären* Amine in der aromatischen Reihe erinnert. Wahrscheinlich hängt damit auch die von Stadler[1]) beobachtete Nichtdiazotierbarkeit des Thiophenins, die übrigens nochmals eingehend untersucht werden soll, zusammen. In anderen Fällen verhält sich das Thiophenin dagegen wie ein typisches primäres Amin; so erhält man z. B. beim Erhitzen von Thiopheninchlorhydrat-Zinnchlorid mit alkoholischem Kali und Chloroform deutlichen Carbylamingeruch; auch die Skraupsche Chinolinsynthese läßt sich damit durchführen (siehe die folgende Abhandlung).

Das Bromacetthiophenid hatte ich hauptsächlich dargestellt, um daraus analog der Indigosynthese von Flimm[2]) das Thiophenanaloge des Indigos



herzustellen. Leider haben diese Versuche bisher kein Ergebnis gezeitigt.

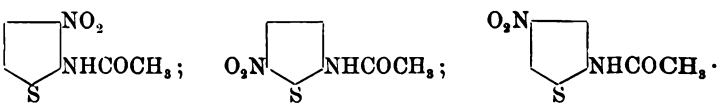
Durch Nitrieren des 2-Acetthiophenids mit Essigsäureanhydrid und konz. Salpetersäure erhält man ein Gemisch zweier isomerer *Nitro-2-acetthiophenide*, die durch fraktionierte Sublimation im hohen Vakuum voneinander getrennt werden können. Das eine ist ein citronengelber, bei 165,5—166,5° schmelzender, das andere ein bräunlich gelber, bei 222—223° schmelzender Körper. Beide lösen sich leicht in verdünnten Alkalien, Soda und

[1]) Stadler, Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2320 (1885).
[2]) Flimm, Ber. d. d. chem. Ges. 23, 57 (1890).

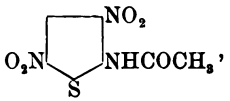
Digitized by Google

Ammoniak, beide liefern bei weiterem Nitrieren das gleiche *Dinitroacetthiophenid*, das ebenfalls in Alkalien löslich ist. Die Konstitution dieser Körper ist noch nicht ganz sicher. Nimmt man an, daß die Substitutionen im Thiophenkern analoge Gesetzmäßigkeiten aufweisen wie im Benzolkern, so müßten in den beiden Nitroacetthiopheniden die 2,3- und die 2,5-Verbindung vorliegen, und zwar würde, wiederum unter der Annahme, daß auch in der Thiophenreihe die para-, d. h. die 2,5-Verbindung den höchsten Schmelzpunkt hat, dem Nitroacetthiophenid vom Schmelzp. 165,5—166,5 die Formel I, demjenigen vom Schmelzp. 222—223° die Formel II entsprechen.

I. II. III.



Dafür, daß keiner der beiden Körper die Formel III eines 4-Nitro-2-acetthiophenids besitzt, spricht ihre Farbe sowie ihre Löslichkeit in Alkalien; denn das analoge m-Nitracetanilid ist weiß und im Gegensatz zur o- und p-Verbindung in Alkalien nicht löslich.[1]) Dem Dinitroacetthiophenid müßte dann die Formel eines *3,5-Dinitro-2-acetthiophenids*,



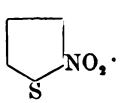
zukommen. Da wir aber gerade über die Substitutions- und Schmelzpunktsregelmäßigkeiten der Thiophenverbindungen infolge mangelnder Konstitutionsbestimmungen so gut wie nichts wissen, so bedarf die Konstitution dieser Körper noch einer definitiven Bestätigung. Immerhin besitzen die Körper schon deshalb ein gewisses Interesse, weil die gleichzeitige Bildung zweier Isomeren in der Thiophenreihe nur sehr selten beobachtet worden ist.

[1]) Pawlewski, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 661 (1898). Kleemann, ebenda **19**, 334 (1886).

Digitized by Google

Versuche, die Acetnitrothiophenide zu den entsprechenden Nitrothiopheninen zu verseifen, haben bisher keinen Erfolg gehabt. Es erscheint übrigens zweifelhaft, ob die Zersetzlichkeit des Thiophenins durch Einführung einer Nitrogruppe wesentlich herabgedrückt werden kann, wenn man bedenkt, daß auch das anfangs erwähnte Amidothionaphthen[1]), in dem zwei Wasserstoffatome des Thiophenringes mit einem Benzolkern kondensiert sind, eine leicht verharzende, recht unbeständige Verbindung ist, die zudem zeigt, daß auch die Stellung der Amidogruppe, die sich im Thiophenin in 2-, im Amidothionaphthen in 3-Stellung zum Schwefel befindet, einen Einfluß auf die Beständigkeit nicht ausübt. Im Gegensatz dazu scheint die Amidothionaphthencarbonsäure, offenbar infolge einer intramolekularen Absättigung der Amido- und der Carboxylgruppe, eine wesentlich beständigere Verbindung zu sein, und das läßt hoffen, daß analoge Verbindungen des einfachen Thiophenkerns sich als geeignetere Objekte zum Studium der Amidothiophene erweisen werden. Entsprechende Untersuchungen sollen demnächst angestellt werden.

Experimentelles.

2-Nitrothiophen,  .

(Bearbeitet von *Georg Lützkendorf.*)

Ein mit einem dreifach durchbohrten Stopfen versehener Rundkolben trägt ein Thermometer, ein kurzes, zur Wasserstrahlpumpe führendes Rohr und einen mit Quecksilberverschluß versehenen Rührer, der innen hohl und unten zu einer Capillare ausgezogen ist. Der Kolben wird mit einem Gemisch von 100 g Thiophen und 150 ccm Acetanhydrid beschickt. Unter dauerndem Turbinieren und Durchsaugen von Luft läßt man dazu im Laufe von

[1]) Friedländer, a. a. O.

Digitized by Google

$1^1/_2$—2 Stunden ein Gemisch von 60 ccm Acetanhydrid und 60 ccm rauchender Salpetersäure (1,52) durch den Rührer zutropfen, indem man durch Kühlung mit einer Kältemischung die Temperatur stets zwischen 0 und 5° hält. Das Reaktionsgemisch färbt sich bald braun; zuweilen entweichen geringe Menge weißer Dämpfe. Ist alles Nitriergemisch eingetragen, so turbiniert man bei der gleichen Temperatur noch etwa 5 Minuten, gießt dann in Eiswasser und läßt zwecks Lösung des Acetanhydrids einige Zeit stehen. Vom entstandenen, braunen Niederschlag wird abfiltriert und ein im Filtrat eventuell sich zu Boden setzendes, dunkles Öl im Scheidetrichter von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt. (Das Öl darf ohne darüber geschichtetes Wasser längere Zeit nicht aufbewahrt werden, da sonst zuweilen unter starker Erwärmung Zersetzung eintritt.) Öl und fester Körper werden zur Reinigung am besten mit Wasserdampf destilliert. Man erhält so das Nitrothiophen in Form einer gelben Krystallmasse, die auf Ton getrocknet wird. Ausbeute etwa 70 Proz. der Theorie.

Durch Ausäthern der ersten, vom Rohnitrothiophen und Öl getrennten, wäßrigen Schicht, Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Soda und Wasser, Trocknen und Verdampfen des Äthers kann noch eine kleine Menge Nitrothiophen gewonnen werden.

Thiopheninchlorhydrat-Zinnchlorid.

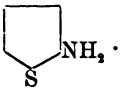
(Bearbeitet von *Georg Lützkendorf.*)

40 g Nitrothiophen werden mit 680 ccm konz., wäßriger Salzsäure auf 40—45° erwärmt. Dazu werden im Laufe von 10—15 Minuten unter kräftigem Turbinieren 68 g feingeraspeltes Zinn zugegeben, wobei die Temperatur durch Kühlung mit Eiswasser stets zwischen 40 und 45° gehalten wird. Nach völligem Eintragen des Zinns wird noch so lange ohne Kühlung gerührt, bis alles Metall in Lösung gegangen ist. Dann läßt man erkalten, filtriert vom entstandenen Thiopheninchlor-

Digitized by Google

hydrat-Zinnchlorid ab und wäscht es mit wenig Alkohol und dann mit Äther. Ausbeute 56—59 g. Durch Eindampfen des salzsauren Filtrates wird nur noch wenig eines nicht besonders reinen Produktes erhalten.

Unter den angegebenen Bedingungen erhält man das Thiopheninchlorhydrat-Zinnchlorid in Form schwach gelblicher, glänzender, kleiner Krystalle. Trägt man dagegen das Zinn langsamer ein, oder verwendet man statt des geraspelten Zinns Zinnpulver, so wird zwar die Ausbeute nicht verändert, jedoch ein unreineres, dunkleres Produkt erhalten. Selbstverständlich kann man statt des Zinns auch eine entsprechende Menge Zinnchlorür verwenden.

2-Thiophenin,  .

Ein mit einem dreifach durchbohrten Stopfen versehener Scheidetrichter trägt ein Wasserstoffzu- und -ableitungsrohr sowie einen mit einem Hahn versehenen Trichter. Der Scheidetrichter wird mit einer Lösung von 20 g Thiopheninchlorhydrat-Zinnchlorid in 100 ccm Wasser[1]) und mit 200 ccm Äther beschickt, dann die Luft durch Wasserstoff verdrängt und nun unter kräftigem Schütteln und Kühlen mit Eiswasser nach und nach so viel verdünnte Natronlauge zugegeben, bis das zuerst entstandene Zinnhydrat sich wieder gelöst hat. Dabei scheiden sich kleine Mengen schmieriger Substanzen an den Wandungen des Gefäßes ab. Die wäßrige Lösung wird dann abgelassen und die ätherische rasch in einen mit Wasserstoff gefüllten und mit etwas frisch geglühtem Natriumsulfat versehenen Kolben filtriert und unter häufigem Schütteln etwa eine Stunde getrocknet. Dann wird in einen mit Wasserstoff gefüllten Tropftrichter filtriert, der mit einem kleinen Fraktionierkölb-

[1]) Da sich das Zinnsalz in Wasser nur langsam löst, erwärmt man zweckmäßig auf etwa 40°.

Digitized by Google

chen in Verbindung steht. Aus diesem wird der Äther nach und nach im Vakuum in einer Wasserstoffatmosphäre bei 15—20° abgedampft und der gelbrote, flüssige Rückstand im Vakuum destilliert. Siedep. = 77—79° (11 mm) und 61—62° (1 mm). Ausbeute nur gering, beim Arbeiten im Wasservakuum = 1 g, bei 1 mm Druck = 1,5 g. Ein erheblicher Teil bleibt als polymerisiertes Produkt im Kolben. Vorbedingung für das Gelingen des Versuches ist die peinlichste Vermeidung von Luft in der Apparatur. In der Destillationsvorlage befanden sich abgewogene Kügelchen, die nach Beendigung der Destillation durch Einlassen von Wasserstoff in den Apparat mit Thiophenin gefüllt und dann sofort zugeschmolzen wurden.

0,2823 g gaben 0,4959 CO_2 und 0,1292 H_2O.
0,0648 g „ 8,1 ccm Stickgas bei 22,5° und 750 mm Druck.

	Ber. für C_4H_5N	Gef.
C	48,49	47,90
H	5,05	5,09
N	14,15	13,93[1])

Das Thiophenin ist eine schwach gelbe, typisch nach Anilin riechende Flüssigkeit, mit Wasserdampf, allerdings nur unter sehr großer Zersetzung, flüchtig. Beim Destillieren unter Atmosphärendruck verkohlt es unter Bildung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Bei völliger Abwesenheit von Luft hält es sich einige Zeit unverändert. Luftgegenwart bewirkt rasches Dunkelwerden unter Bildung einer spröden, glasigen Masse, die nach dem Pulvern ein bräunliches Pulver darstellt, das bei 70—80° zu sintern beginnt und bei höherer Temperatur nach und nach unter Gasentwicklung zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt. Ein 4 Tage an der Luft gebliebenes Thiophenin enthielt noch geringe Mengen mit Äther extrahierbares Thiophenin. Nach dem Pulvern

[1]) Thiophenin und seine Derivate verbrennen sehr schwer, bei den Stickstoffbestimmungen mußte daher Kaliumchlorat zu Hilfe genommen werden, da beim Thiophenin selbst z. B. sonst nur 12,74 Proz. N erhalten wurden.

Digitized by Google

und Auswaschen mit Äther zeigte es folgenden Analysenwert:

0,1264 g gaben 15,2 ccm Stickgas bei 22,5° u. 754 mm Druck.

	Ber. für $C_4H_5NS + {}^1/_4O$	Gef.
N	13,59	13,48

0,2700 g frisch destilliertes Thiophenin nahmen in 2 Tagen 5,33 ccm Sauerstoff auf, anstatt der für 1 Atom berechneten 30,51 ccm.

2-Thienylurethan, .

Zu 1 g Thiophenin wurden 10 ccm Wasser und 1 g Chlorkohlensäureester gegeben; dabei trat heftige Reaktion ein, und es bildete sich neben geringen Mengen an den Gefäßwandungen haftenden Schmieren eine schwere, zu Boden sinkende Schicht. Nach einigem Stehen wurde ausgeäthert, der Äther im Vakuum abgedunstet und der Rückstand zur Entfernung überschüssigen Chlorkohlensäureesters längere Zeit bei 30—40° im Vakuum gehalten. Der zähflüssige Rückstand wurde bis zur Erschöpfung mit warmem Ligroin (Siedep. 40—50°) ausgezogen. Nach dem Verdunsten resultierten 0,4 g weißer Krystalle, die beim Umkrystallisieren aus Ligroin in leichten, weißen Nadeln vom Schmelzp. 52° anschossen. (Schmelzpunkt von Curtius und Thyssen[1]) angegeben zu 48°.)

0,1260 g gaben 9,4 ccm Stickgas bei 22° und 754 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_9O_2NS$	Gef.
N	8,19	8,38

Der Körper zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse, wie Curtius und Thyssen sie angeben.

2-Acetthiophenid (Acetylthiophenin), .

Eine Lösung von 42 g Thiopheninchlorhydrat-Zinnchlorid in 120 ccm Wasser wird mit einem Gemisch von

[1]) Curtius und Thyssen, a. a. O.

Digitized by Google

30 g Acetanhydrid und 30 ccm Äther überschichtet. Unter *kräftigem* Turbinieren und Kühlen mit Eis wird im Laufe von 10—15 Minuten eine Lösung von 52 g Ätznatron in 52 g Wasser hinzugegeben. Dabei geht das zuerst gebildete Zinnhydrat wieder in Lösung und es bleibt ein in Alkali unlöslicher Rückstand, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet wird. Durch Ausäthern des Filtrats wird nur noch wenig gewonnen. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser erhält man das Acetthiophenid in Form glänzender, weißer Blättchen, die nach vorherigem Sintern bei 161—162° schmelzen. Ausbeute = 65 Proz. der Theorie. Nur bei der gleichzeitigen Infreiheitsetzung und Acylierung des Thiophenins erhält man die Thiophenide in guter Ausbeute. Bereitet man sich zuerst eine ätherische Lösung des Thiophenins, wie es z. B. beim Propionthiophenid geschah, so tritt stets eine erhebliche Polymerisation des Thiophenins ein.

0,1269 g gaben 0,2361 CO_2 und 0,0613 H_2O.
0,1643 g „ 0,2677 $BaSO_4$.

	Ber. für C_6H_7ONS	Gef.
C	51,06	50,74
H	4,97	5,37
S	22,70	22,34

Das Acetthiophenid löst sich leicht in Alkohol und Aceton, weniger in Äther; in kaltem Benzol und Chloroform ist es wenig, in heißem dagegen leicht löslich; in kaltem Wasser löst es sich schwer und in Ligroin gar nicht. Aus heißem Benzol, Chloroform und Wasser läßt es sich in Krystallen gewinnen.

In konz. Salzsäure löst es sich leicht; bei Zusatz von wenig Nitrit entsteht eine schöne, tiefblaue Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser über grün in braunrot übergeht, indem sich zugleich sein schmutzig olivgrüner Körper ausscheidet.

Beim Einleiten der aus Arsentrioxyd und Salpetersäure entstehenden Stickoxyde in eine eisgekühlte, gesättigte Lösung von Acetthiophenid in Eisessig bildet sich zuerst eine blaue, dann eine grüne Färbung, indem

Digitized by Google

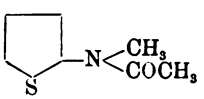
ein grüner Körper ausfällt. Denselben durch Krystallisation zu reinigen, gelang nicht. Er ist in allen üblichen Lösungsmitteln in der Kälte nicht oder nur in Spuren löslich; beim Erwärmen tritt sofort Farbenumschlag in braun ein. In konz. Salzsäure löst er sich in der Kälte ziemlich, in der Hitze leicht mit grüner Farbe; bei längerem Kochen tritt rotbraune Färbung unter Ausscheidung eines rotbraunen Niederschlages ein. Verdünntes Natron löst ihn in der Kälte ziemlich leicht mit rotbrauner Farbe; beim Kochen tritt Entwicklung von Ammoniak ein.

2-Acetthiophenid aus 2-Acetothienonoxim.

Zu einer Lösung von 1 g Acetothienonoxim in 10 ccm Äther werden im Laufe von einer Viertelstunde 1,5 g Phosphorpentachlorid unter zeitweiliger Kühlung mit Wasser gegeben. Dabei setzt sich zuerst eine weiße, dann eine mehr gelbe Masse an der Gefäßwand ab. Unter guter Kühlung werden dann nach und nach 5 ccm Wasser zugefügt, wobei alles Feste in Lösung geht. Die wäßrige Schicht wird mehrfach ausgeäthert und die ätherische Schicht mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers zuerst auf dem Wasserbade, dann an der Luft hinterbleibt ein öliger Rückstand, der beim Versetzen mit Wasser eine feste Substanz ausscheidet die beim Umkrystallisieren aus Wasser in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 160° ausfällt, die sich gegen konz. Salzsäure und Nitrit genau wie Acetthiophenid verhalten. Die Ausbeute ist gering.

0,1397 g gaben 0,2329 $BaSO_4$.

	Ber. für C_6H_7ONS	Gef.
S	22,70	22,85

2-Methylacetthiophenid, 

Eine Lösung von 26 g Acetthiophenid in 480 ccm über Natrium destilliertem Xylol wird mit 6,5 g Natrium-

Digitized by Google

draht 7 Stunden auf 140—150° und eine Stunde auf 160° am Rückflußkühler unter häufigem Umschütteln und zeitweiligem Zerdrücken der entstehenden Brocken mit einem Glasstabe erhitzt. Unter lebhafter Wasserstoffentwicklung bildet sich *Natracetthiophenid* als grauer Körper. Nach einigem Abkühlen werden 65 g Jodmethyl hinzugegeben und nun noch $2^1/_2$ Stunden auf 120—130° erwärmt. Nach dem Erkalten wird vom ausgeschiedenen Jodnatrium abfiltriert, mit etwas Xylol nachgewaschen und das braunrote Filtrat im Vakuum vom Xylol befreit. Es hinterbleibt ein dunkler, flüssiger Rückstand, der beim Erkalten nicht erstarrt, wohl aber beim Impfen mit etwas reinem Methylacetthiophenid. Beim Destillieren siedet das meiste bei 123,5—124,5° (13 mm); für präparative Zwecke kann man indessen die von 122—130° siedende Fraktion verwenden. Ausbeute 15 g. Beim Erkalten erstarrt der Körper zu einer weißen, krystallinen Masse, die beim Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser in schönen, dünnen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 60° anschießt.

0,1603 g gaben 0,3153 CO_2 und 0,0861 H_2O.
0,2088 g „ 17,5 ccm Stickgas bei 21,5° u. 749 mm Druck.
0,1310 g „ 0,1961 $BaSO_4$.

	Ber. für C_7H_9ONS	Gef.
C	54,20	53,64
H	5,81	5,97
N	9,03	9,37
S	20,65	20,52

Das Methylacetthiophenid ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Benzol, wenig löslich in kaltem und ziemlich löslich in heißem Wasser und Ligroin, aus denen es beim Erkalten in Krystallen ausfällt. Es löst sich leicht in konz. Salzsäure; beim Versetzen dieser Lösung mit Nitrit entsteht eine grüne Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser in braunrot umschlägt. Durch kurzes Kochen mit starkem Kali wird es nicht verändert.

Digitized by Google

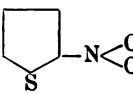
2-Methylthiophenin, .

8 g Methylacetthiophenid werden mit 25 ccm konz. Salzsäure am Rückflußkühler 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird in Wasserstoffatmosphäre unter Kühlung mit einer Kältemischung mit verdünntem Natron schwach alkalisch gemacht, im Wasserstoffstrom ausgeäthert, die ätherische Lösung mit frisch geglühtem Natriumsulfat unter Zugabe von etwas Tierkohle getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand, der ziemlich dunkel ist, im Vakuum destilliert. Bei allen Operationen, bei denen die beim Thiophenin angegebenen Apparate verwendet werden, ist die Gegenwart von Sauerstoff peinlichst auszuschließen. Das Methylthiophenin destilliert unter 15 mm Druck bei 88—92° als wasserhelle Flüssigkeit, die sofort in Kügelchen unter Wasserstoff eingeschmolzen wurde. Ausbeute etwa 1 g.

0,3372 g gaben 0,6525 CO_2 und 0,1899 H_2O.
0,1931 g „ 21 ccm Stickgas bei 23° und 752 mm Druck.

	Ber. für C_5H_7NS	Gef.
C	53,10	52,76
H	6,19	7,12
N	12,39	12,14

Das Methylthiophenin zeigt deutlich den Geruch des Methylanilins. Bei Abwesenheit von Sauerstoff ist es auch längere Zeit gut haltbar; an der Luft wird es sehr rasch rot, dann braun und zähflüssig.

2-Äthylacetthiophenid,  .

Gibt man in gleicher Weise wie beim Methylacetthiophenid zu dem Natracetthiophenid Jodäthyl (auf 14 g Acetthiophenid 39 g Jodäthyl), so erhält man nach dem Abdestillieren des Xylols einen dunklen Rückstand, der beim Destillieren bei 110—116° (11 mm) übergeht. Das

Digitized by Google

erhaltene Destillat erstarrt auch bei stärkerem Abkühlen nicht. Beim Rektifizieren geht unter 15 mm Druck neben einem äußerst geringen, bei 121—122° siedenden Vorlauf und einem sehr kleinen, bei 123—125° siedenden Nachlauf fast alles bei 122—123° über. Das Destillat war ganz schwach violett gefärbt; beim Stehen am Tageslicht verschwand diese offenbar durch geringe Spuren von Verunreinigung hervorgerufene Färbung sehr bald, und die Flüssigkeit, die den gleichen eigentümlichen Geruch wie die Methylverbindung zeigte, wurde schwach gelblich.

0,2860 g gaben 0,5895 CO_2 und 0,1668 H_2O.
0,2538 g „ 19 ccm Stickgas bei 26° und 757 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{11}ONS$	Gef.
C	56,80	56,20
H	6,51	6,48
N	8,28	8,28

Das Äthylacetthiophenid löst sich in konz. Salzsäure; die Lösung verhält sich gegen Nitrit wie die der Methylverbindung.

2-Äthylthiophenin, .

7 g Äthylacetthiophenid werden mit 23 ccm konz. Salzsäure durch 10 Minuten langes Kochen verseift. Die Aufarbeitung geschieht genau wie beim Methylthiophenin. Man erhält so das *Äthylthiophenin* als völlig farblose, basisch riechende Flüssigkeit vom Siedep. 85—89° bei 2—3 mm Druck. Ausbeute etwa 1 g.

Bei völliger Abwesenheit von Luft ist auch das Äthylthiophenin relativ beständig, während es sich an der Luft sehr rasch zuerst schön karminrot, später braun färbt unter gleichzeitigem Verharzen.

0,1223 g gaben 11,8 ccm Stickgas bei 24,5° u. 749 mm Druck.

	Ber. für C_6H_9NS	Gef.
N	11,03	10,63

Digitized by Google

2-Bromacetthiophenid, $NHCOCH_2Br$.

Wie beim Acetthiophenid wird eine mit einer Lösung von 27 g Bromessigsäureanhydrid in 35—40 ccm Äther überschichtete Lösung von 12,2 g Thiopheninchlorhydrat-Zinnchlorid in 37 ccm Wasser mit 32 g einer 50 prozentigen Natronlauge unter Kühlung mit einer Kältemischung tropfenweise versetzt. Der erhaltene Niederschlag wird wie beim Acetthiophenid aufgearbeitet. Es resultieren so 7,5 g eines Rohproduktes, das durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gereinigt wird, wobei es in weißen, bei 159° nach vorherigem Sintern schmelzenden Krystallen ausfällt. Ausbeute: 4,8 g = 47 Proz. der Theorie. Bei weiterem Krystallisieren steigt der Schmelzpunkt auf 160°.

0,2101 g gaben 12,1 ccm Stickgas bei 22° und 762 mm Druck
0,1547 g „ 0,1649 $BaSO_4$.

	Ber für C_6H_6ONBrS	Gef.
N	6,36	6,54
S	14,54	14,61

Die Substanz reizt stark zum Niesen. Sie löst sich leicht in Aceton, ziemlich leicht in Alkohol, wenig in kaltem Benzol und Chloroform, sehr wenig in kaltem Wasser und Äther und gar nicht in Ligroin. In den beiden letzten löst sie sich auch in der Wärme wenig bzw. gar nicht, während sie in den übrigen dabei mehr oder weniger leicht löslich ist. Beim Erhitzen über 160° färbt sie sich grün.

2-Propionthiophenid
(2-Propionylthiophenin), $NHCOC_2H_5$.

Zu einer ätherischen Lösung von Thiophenin, die durch Alkalischmachen einer wäßrigen Lösung von 5 g Thiopheninchlorhydrat-Zinnchlorid unter Kühlung und gleichzeitigem Schütteln mit Äther erhalten wird, wird Propionsäureanhydrid gegeben. Nach dem Entfernen

Digitized by Google

des Äthers hinterbleibt ein Öl, das nicht zum Erstarren gebracht werden kann. Kocht man es aber mit etwa der doppelten Menge Wasser bis zur Lösung, so fällt beim Erkalten ein Öl aus, das bald krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus Wasser erhält man schöne, glänzende Blättchen, die bei 110—110,5° nach vorherigem Sintern schmelzen. Die Ausbeute ist nur gering; besser wird man hier wie auch bei den anderen auf gleiche Weise erhaltenen Thiopheniden nach der beim Acetthiophenid angegebenen Methode arbeiten.

0,1155 g gaben 0,1703 $BaSO_4$.

	Ber. für C_7H_9ONS	Gef.
S	20,65	20,20

Das Propionthiophenid löst sich sehr leicht in Aceton und Chloroform, leicht in Methyl- und Äthylalkohol, ziemlich in Äther, wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser und ist unlöslich in Ligroin.

2-Butyrthiophenid (*2-Butyrylthiophenin*), .

In gleicher Weise werden mit Buttersäureanhydrid beim Verdunsten des Äthers neben einem flüssigen Rest unveränderten Anhydrides weiße Krystalle erhalten, die auf Ton gestrichen werden. Ausbeute aus 5 g Thiopheninsalz = 0,8 g. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol werden glänzende, weiße Krystalle erhalten, die bei 129,5° nach vorherigem Sintern schmelzen.

0,1178 g gaben 0,1607 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_8H_{11}ONS$	Gef.
S	18,93	18,69

Das Butyrthiophenid löst sich ziemlich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton und Chloroform, nicht sehr in Äther, wenig in kaltem, leicht in heißem Benzol und gar nicht in Ligroin und kaltem Wasser; in letzterem löst es sich auch in der Wärme nur wenig.

Digitized by Google

2-Isovalerthiophenid (*2-Isovalerylthiophenin*), .

Wie beim Acetthiophenid wird eine mit einem Gemisch von 27 g Isovaleriansäureanhydrid und 20 ccm Äther überschichtete Lösung von 21 g Thiopheninchlorhydrat-Zinnchlorid in 60 ccm Wasser mit einer Lösung von 26 g Ätznatron in 30 ccm Wasser zur Reaktion gebracht. Nach der Lösung der Zinnsäure bilden sich zwei Schichten. Ohne zu trennen, wird einige Zeit zur Entfernung des Äthers im Vakuum gehalten. Dabei fällt ein weißer Körper aus, der abfiltriert und, da er ziemlich schmierig ist, auf Ton getrocknet wird. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle erhält man weiße, glänzende Krystallblättchen, die nach vorherigem Sintern bei 130 bis 131° schmelzen. Ausbeute an reiner Substanz nur 1 g.

0,1071 g gaben 0,1345 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_9H_{13}ONS$	Gef.
S	17,48	17,22

Das Isovalerthiophenid löst sich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform und Aceton, ziemlich in Äther, sehr wenig in kaltem und nicht sehr in heißem Wasser und ist unlöslich in Ligroin.

2-Benzthiophenid (*2-Benzoylthiophenin*), .

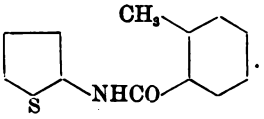
Wie beim Propionthiophenid wird eine ätherische Lösung von Thiophenin mit Benzoylchlorid zusammengebracht. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibt außer unverändertem Benzoylchlorid ein fester Körper, der auf Ton gestrichen, dann mit verdünntem Natron geschüttelt und mit Wasser gewaschen wird. Die gelblichen Krystalle werden beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in weißen, bei 172—173° nach vorherigem Sintern schmelzenden Nädelchen erhalten.

Digitized by Google

0,1150 g gaben 0,1293 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{11}H_9ONS$	Gef.
S	15,76	15,41

Das Benzthiophenid löst sich leicht in Aceton, wenig in Äther, nicht sehr in kaltem, leicht in heißem Alkohol und gar nicht in Ligroin und kaltem Wasser, in dem es auch in der Wärme kaum löslich ist.

2-o-Toluylsäurethiophenid, 

.

Die Darstellung geschieht wie beim Acetthiophenid. Angewendet werden 10,6 g Thiopheninchlorhydrat-Zinnchlorid in 30 ccm Wasser, 10 g o-Toluylsäurechlorid in 10 ccm Äther und 13 g Ätznatron in 16 ccm Wasser. Das etwas klebrige Rohprodukt wird mit verdünntem Natron und dann mit Wasser gewaschen und in konz. alkoholischer Lösung $^1/_4$ Stunde mit Tierkohle gekocht. Beim Erkalten scheiden sich weiße, glänzende Krystalle aus, die nach nochmaligem Krystallisieren aus Alkohol bei 184° nach vorherigem Sintern schmelzen.

0,2315 g gaben 13,3 ccm Stickgas bei 20° und 762 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{11}ONS$	Gef.
N	6,45	6,59

Das Toluylsäurethiophenid löst sich wenig in Äther; in Alkohol, Chloroform und Benzol ist es in der Kälte ebenfalls nicht sehr löslich, während es sich in der Wärme ziemlich leicht löst. In Wasser und Ligroin ist es auch in der Wärme nicht löslich.

Nitro-2-acetthiophenid, $C_4H_2S\begin{<}{NO_2}{NHCOCH_3}$.

Zu einer Lösung von 15 g Acetthiophenid in 750 ccm Essigsäureanhydrid wird unter Turbinieren und Kühlen mit Eiswasser ein Gemisch von 30 ccm konz. Salpetersäure (1,40) und 150 ccm Essigsäureanhydrid in 20 bis 25 Minuten so zugegeben, daß die Temperatur stets 2

Digitized by Google

bis 5° beträgt. Dabei geht die Farbe der Lösung über grün bzw. blaugrün in braunrot über. Zur Beendigung der Reaktion wird noch 10 Minuten turbiniert, dann in zunächst 900 ccm eishaltiges Wasser gegossen, bis zur völligen Lösung des Essigsäureanhydrids gerührt und dann in weitere 3000 ccm Wasser gegeben.[1]) Von wenig ausgeschiedenem, festen Produkt wird filtriert und das essigsaure Filtrat mit 900 g calcinierter Soda abgestumpft. Nach völliger Lösung der Soda wird der ausgefallene, bräunlich-orange gefärbte Niederschlag abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute etwa 15 g. Das Filtrat wird ausgeäthert, der Äther verjagt und der flüssige Rückstand mit der 4—5 fachen Menge Wasser versetzt. So gewinnt man noch weitere 1,9 g nitriertes Produkt. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man 11,4 g einer bräunlich-olivgrünen, unhomogenen Substanz von außerordentlich unscharfem Schmelzpunkte. Der Analyse nach liegt ein Gemisch mehrerer nitrierter Acetthiophenide vor:

0,0629 g gaben 8,5 ccm Stickgas bei 22,5° und 757 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_6O_3N_2S$	Gef.
N	15,03	15,20

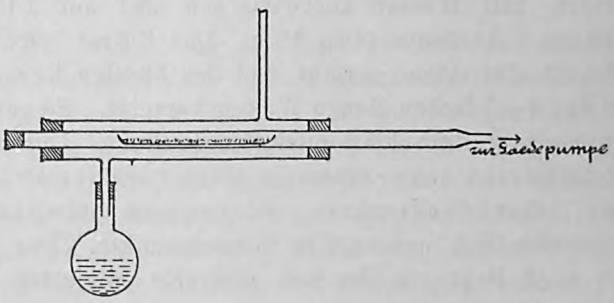
Es wurde versucht, durch fraktionierte Krystallisation aus verdünntem Alkohol zu einheitlichen Produkten zu kommen. Aber erst nach sehr häufigem Krystallisieren konnte der tiefer schmelzende Bestandteil in sehr geringer Ausbeute im Zustande ziemlicher Reinheit als gelbbrauner Körper vom Schmelzp. 166° gewonnen werden, während der höher schmelzende auch dann noch sehr unscharf bei 202—213° schmolz. Auch der Versuch, die alkalische Lösung des Gemisches durch fraktionierte Ausfällung mit verdünnter Salzsäure zu zerlegen,

[1]) Gießt man gleich in die ganze Menge Wasser, so wird der zuerst ausfallende Niederschlag leicht schmierig und schwer filtrierbar.

Digitized by Google

ergab kein besseres Resultat. Die Trennung gelang aber glatt durch fraktionierte Sublimation im Vakuum der Gaede-Pumpe.

Zu diesem Zwecke wurde die Substanz in einem Porzellanschiffchen in nebenstehenden Sublimationsapparat gebracht. Unter Verwendung von Toluol als Heizflüssigkeit sublimierte dann der tiefer schmelzende Anteil zwar langsam, aber im Zustand völliger Reinheit teils als citronengelbe, feste Kruste, teils in Form glänzender Kryställchen an die kälteren Teile des Glasrohres.



Beim Abkratzen mittels eines Metalldrahtes erweist er sich als stark elektrisch. Er schmilzt nach vorherigem Sintern scharf bei 165,5—166,5°.

Es wird so lange sublimiert, bis nur noch sehr wenig übergeht; dann werden unter Verwendung von Acetylentetrachlorid als Heizflüssigkeit (dabei ist Umwickeln des Sublimationsapparates mit Asbest nötig) die letzten Spuren tiefer schmelzender Substanz entfernt, die aber, wie die dunklere Farbe und der unscharfe Schmelzpunkt zeigt, schon durch etwas höher schmelzenden Nitrokörper verunreinigt ist. Beginnt das Sublimat einen Schmelzpunkt von etwa 220° zu zeigen, so wird der dunkle, im Schiffchen befindliche Rückstand aus viel heißem Wasser umkrystallisiert. Man erhält dann das höher schmelzende Nitroacetthiophenid in Form bräunlich gelber Kryställchen, die nach vorherigem Sintern bei 222–223° schmelzen.

Digitized by Google

Nitroacetthiophenid vom Schmelzp. 165,5—166,5°:

0,1577 g gaben 0,2198 CO_2 und 0,0457 H_2O.
0,2822 g „ 37,9 ccm Stickgas bei 22,5° und 749 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_6O_3N_2S$	Gef.
C	38,71	38,00
H	3,23	3,22
N	15,03	14,96

Die Substanz löst sich leicht in Aceton und Chloroform, schwer in Äther; in der Kälte ist sie in Alkohol schwer, in Benzol ziemlich schwer, in der Wärme dagegen leicht löslich mit blaßgelber Farbe; in kaltem Wasser löst sie sich kaum, in heißem wenig mit intensiv gelber Farbe. Die heiß gesättigten Lösungen in Wasser, Alkohol oder Benzol scheiden beim Erkalten verfilzte Nädelchen ab. Verdünntes Natron löst die Substanz leicht mit intensiv *orangegelber* Farbe; verdünntes Ammoniak und Sodalösung lösen weniger mit intensiv *gelber* Farbe. Verdünnte Salzsäure löst nicht, konzentrierte wenig mit gelber Farbe.

Nitroacetthiophenid vom Schmelzp. 222—223°:

0,1068 g gaben 0,1485 CO_2 und 0,0324 H_2O.
0,1025 g „ 14,0 ccm Stickgas bei 22° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_6O_3N_2S$	Gef.
C	38,71	37,92
H	3,23	3,37
N	15,03	15,31

Die Substanz löst sich sehr leicht in Aceton, schwer in Äther. Ziemlich löslich ist sie in kaltem, sehr leicht in heißem Alkohol; in kaltem Wasser löst sie sich wenig, in heißem ziemlich mit intensiv *gelber* Farbe. In verdünntem Natron und Ammoniak ist sie leicht mit *orangegelber* Farbe löslich.

Dinitro-2-acetthiophenid, $C_4HS(NH.COCH_3).(NO_2)_2$.

0,75 g Nitroacetthiophenid (Schmelzp. 165,5—166,5°) werden nach und nach in 3 ccm rauchende Salpetersäure unter zeitweiligem Kühlen mit Wasser eingetragen. Unter

Digitized by Google

intensiver *Grünfärbung* tritt sofort Lösung ein. Nach beendetem Eintragen läßt man einige Zeit unter Wasserkühlung stehen und gießt dann in etwa 15 ccm Eiswasser. Der ausfallende Niederschlag (0,75 g) wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol krystallisiert. Schwach gelbe bis gelborange Nädelchen, die nach vorherigem Sintern bei 182° schmelzen.

0,1332 g gaben 21,5 ccm Stickgas bei 25° und 747 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_5O_5N_3S$	Gef.
N	18,18	17,69

Der Körper löst sich leicht in Aceton, wenig in kaltem, leicht in heißem Chloroform und Alkohol, kaum in kaltem und wenig in heißem Wasser. In verdünntem Ammoniak und Soda ist er leicht mit orangegelber Farbe löslich. Verdünntes Natron löst zuerst mit intensiv rotoranger Farbe; nach kurzer Zeit geht die Farbe in ein schwach bräunliches Blaßgelb über. Beim Ansäuern mit Salzsäure tritt ohne Abscheidung eines Niederschlages Vertiefung der Farbe in orange ein. Verdünnte Salzsäure löst in der Kälte nicht, in der Wärme wenig mit blaßgelber Farbe.

Dasselbe Dinitroacetthiophenid erhält man, wenn man das bei 222—223° schmelzende Nitroacetthiophenid in gleicher Weise weiternitriert. Dabei tritt jedoch keine grüne, sondern eine *rotbraune* Färbung auf. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt dieses mit dem ersten Dinitroacetthiophenid = 182°.

0,1075 g gaben 17,1 ccm Stickgas bei 22° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_5O_6N_3S$	Gef.
N	18,18	17,97

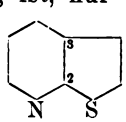
Digitized by Google

IV. Über Pyridino-2,3-thiophen;

von *Wilhelm Steinkopf* und *Georg Lützkendorf.*

Die Übertragung der Skraupschen Chinolinsynthese auf die Thiophenreihe, wobei im einfachsten Falle aus dem Thiophenin (Amidothiophen) ein dem Chinolin analoges Thiophenderivat entstehen müßte, ist unseres Wissens niemals versucht worden, wohl wegen der Schwierigkeit Thiophenin zu beschaffen und wegen seiner Empfindlichkeit gegen Oxydationsmittel.

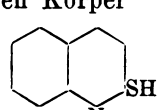
Da nach den in der vorigen Abhandlung beschriebenen Methoden Thiophenin nunmehr in beliebiger Menge herzustellen ist, haben wir trotz der geringen Aussicht auf Erfolg die Synthese versucht, indem wir statt der schwierig herzustellenden freien oder salzsauren Base direkt ihr Zinndoppelsalz verwendeten, und als Oxydationsmittel Nitrothiophen benutzten. Dabei erhielten wir in der Tat einen dem Chinolin im Geruch täuschend ähnlichen Körper, der nach Analyse und Eigenschaften die gesuchte Kombination eines Pyridin- und eines Thiopheninringes war, und für den, da, wie in der vorigen Abhandlung gezeigt wurde, das Thiophenin fraglos die 2-Verbindung ist, nur die folgende Formel



(I)

in Betracht kommt.

In Analogie zum Thiophen und Thionaphthen könnte man den neuen Körper am zweckmäßigsten als *Thiochinolin* bezeichnen: da aber dieser Name, wenn auch mit Unrecht, schon für den Körper

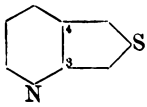


[1])

[1]) Ross, Ber. d. d. chem. Ges. 21, 620 (1888).

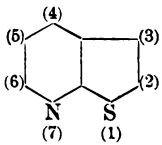
Digitized by Google

reserviert ist, der wohl besser als Thiocarbostyril oder Chinolylmercaptan zu bezeichnen wäre, so wollen wir den von uns erhaltenen Körper „*Pyridinothiophen*“, und zwar zum Unterschied von der theoretisch noch möglichen, sich von dem bisher unbekannten 3-Thiophenin ableitenden Form



(II)

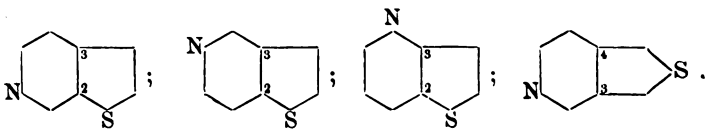
„*Pyridino-2,3-thiophen*“ nennen, während der letztere als „Pyridino-3,4-thiophen“ zu bezeichnen wäre.[1]) Substituierte Derivate unseres Körpers ließen sich dann leicht in folgender Weise unterscheiden:



[2])

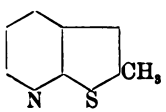
[1]) Außer den oben angegebenen Formen sind theoretisch noch vier isomere Pyridinothiophene möglich:

III. IV. V. VI.



Falls solche gefunden würden, könnte man sie leicht in der Weise unterscheiden, daß man den von uns erhaltenen Körper als α-Pyridino-2,3-thiophen, Körper II als α-Pyridino-3,4-thiophen und die übrigen als β-Pyridino-2,3-thiophen (III), γ-Pyridino-2,3-thiophen (IV), α-Pyridino-3,2-thiophen und als β-Pyridino-3,4-thiophen bezeichnete.

[2]) Die Bezifferung ist analog der von den Ber. d. d. chem. Ges. z. B. für das Thionaphthen eingeführten [43, 3811 (1910)]. Der Körper



wäre dann z. B. zu bezeichnen als 2-Methyl-α-pyridino-2,3-thiophen.

Digitized by Google

Das Pyridino-2,3-thiophen stellt in der reinsten Form, in der wir es erhalten konnten (rektifizieren konnten wir es infolge zu geringer Menge nicht), eine ganz schwach gelbliche, sich aber leicht dunkel färbende Flüssigkeit von typischem Chinolingeruch dar. Da auch die Benzothiazole chinolinartigen Geruch besitzen, so bleibt der Geruch im wesentlichen unverändert, gleichviel ob im Chinolin zwei Methingruppen des Pyridin- oder des Benzolkernes durch Schwefel ersetzt werden.

Auch die übrigen Eigenschaften des Pyridinothiophens stimmen, soweit sie untersucht wurden, mit denen des Chinolins vollkommen überein. Es bildet ein gut krystallisierendes Pikrat und ein schwer lösliches Chromat, verbindet sich, wie am Beispiel des Cobaltchlorürs gezeigt werden konnte, leicht mit Metallsalzen und addiert sehr leicht Jodmethyl unter Bildung eines Jodmethylats, von dem bei der Nichtadditionsfähigkeit des Thiophens selbst gegenüber Halogenalkylen angenommen werden muß, daß sich das Jodmethyl an den Stickstoff anlagert. Den Schmelzpunkt des Pyridinothiophens konnten wir mit Sicherheit nicht feststellen, da wir ein völlig reines Produkt nicht in Händen hatten; derselbe liegt aber bei mindestens 14°.

Wie gesagt, ist die Ausbeute sehr gering, etwa 5—7 Proz. der Theorie, berechnet auf das angewandte Thiophenin. Versuche, das Nitrothiophen durch Arsensäure zu ersetzen[1]), führten zu keinem besseren Ergebnis. Es liegt das offenbar daran, daß der größte Teil des Thiopheninmoleküls unter dem Einfluß des Oxydationsmittels völlig zerstört wird, so daß es nur einem günstigen Umstande zuzuschreiben ist, daß überhaupt ein Teil desselben in die gewünschte Reaktion eintritt.

---

[1]) Die Versuche wurden von Frl. Dr. Japhé ausgeführt.

Digitized by Google

Experimentelles.

Pyridino-2,3-thiophen. (Formel I.)

8 g Nitrothiophen, 30 g Glycerin und 40 g konz. Schwefelsäure werden in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben im Ölbade auf 150° erwärmt. Dann werden 28 g Thiopheninchlorhydrat-Zinnchlorid in kleinen Portionen im Laufe von etwa 45 Minuten zugegeben. Beim Eintragen des Doppelsalzes schäumt das Reaktionsgemisch unter Braunfärbung stark auf; man wartet daher jeweils mit dem Eintragen weiterer Mengen, bis das Gemisch sich beruhigt hat. Nach dem Zugeben allen Thiopheninsalzes wird unter öfterem Umschütteln noch eine halbe Stunde auf 180° erwärmt, die Reaktionsmasse mit Wasser verdünnt und nicht in Reaktion getretenes Nitrothiophen mit Wasserdampf abgeblasen. Dann wird mit Natron schwach alkalisch gemacht und das Pyridinothiophen mit Wasserdampf übergetrieben.[1]) Das wäßrige Destillat wird ausgeäthert, die Ätherlösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther zuerst auf dem Wasserbade, dann im Vakuumexsiccator entfernt. Es hinterbleibt 1 g *Pyridinothiophen* als gelbliche, intensiv nach Chinolin riechende Flüssigkeit.

0,1062 g gaben 0,1784 $BaSO_4$.

	Ber. für C_7H_5NS	Gef.
S	23,7	23,07

Durch Pyridinothiophen fällt aus einer absolutalkoholischen Cobaltchlorürlösung ein kornblumenblauer Niederschlag, der nicht analysiert wurde, der aber offenbar analog der entsprechenden Chinolinverbindung als *Dipyridinothiophencobaltchlorür*, $CoCl_2.2C_7H_5NS$, anzusprechen ist.

Das *Pikrat*, $C_7H_5NS.C_6H_2(NO_2)_3.OH + C_2H_5OH$, fällt aus einer kalt gesättigten, alkoholischen Pikrinsäure-

[1]) Die Entfernung nicht in Reaktion getretenen Amins, wie es in der Benzolreihe durch Diazotieren geschieht, ist hier nicht nötig, da etwa noch vorhandenes Thiophenin beim Kochen mit Alkali völlig zerstört wird.

Digitized by Google

lösung durch eine Lösung von Pyridinothiophen in wenig Alkohol als grünlich-gelber, verfilzter Niederschlag vom Schmelzp. 183°. Beim Umkrystallisieren aus Benzol steigt der Schmelzpunkt auf 185°.

0,1622 g gaben 0,2626 CO_2 und 0,0490 H_2O.

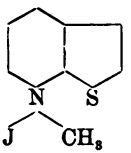
	Ber. für $C_{13}H_8O_7N_4S.C_2H_5OH$	Gef.
C	43,9	44,15
H	3,41	3,35

Das Pikrat löst sich leicht in Wasser, schwer in kaltem und leichter in heißem Alkohol und Benzol. Beim Erwärmen auf 100° kann das Molekül Alkohol nur langsam entfernt werden; dabei beginnt die Substanz gleichzeitig unter teilweiser Zersetzung zu sublimieren.

Das *Chromat*, $(C_7H_5NS)_2.H_2Cr_2O_7$, wird erhalten, wenn man zu Pyridinothiophen unter Verreiben so lange wäßrige Chromsäurelösung gibt, bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Nach dem Abfiltrieren, Waschen mit Wasser und Trocknen ist es ein braunroter Körper, der sich in Wasser nur wenig löst.

0,0661 g gaben 0,0213 Cr_2O_3.

	Ber. für $(C_7H_5NS)_2H_2Cr_2O_7$	Gef.
Cr	21,38	21,88

Pyridino-2,3-thiophen-Jodmethylat, 

,

wird erhalten durch Zusammengeben äquimolekularer Mengen Pyridinothiophen und Jodmethyl. Dabei beginnt bald ein fester Körper sich abzuscheiden. Nach einstündigem Stehen filtriert man etwa noch vorhandene Flüssigkeit ab und krystallisiert das Jodmethylat aus Alkohol um, woraus es in gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 198,5° anschießt.

0,1018 g gaben 0,0863 AgJ.

	Ber. für C_8H_8NSJ	Gef.
J	45,85	45,71

Digitized by Google

V. Über Quecksilberchloridthiophene;

von *Wilhelm Steinkopf* und *Martin Bauermeister*.

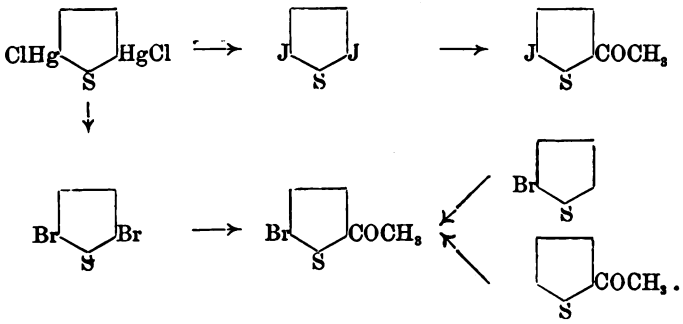
Während man Körper vom Typus des *Phenylquecksilberchlorids* nur auf verhältnismäßig umständlichem Wege gewinnen kann[1]), läßt sich nach Volhard[2]) die analoge Thiophenverbindung, das *Quecksilberchloridthiophen*, in sehr einfacher Weise durch direkte Einwirkung von Sublimat auf Thiophen, zweckmäßig unter Zusatz eines Chlorwasserstoff bindenden Mittels, schon bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Außer auf Thiophen ließ Volhard auch auf einige Homologe desselben, nämlich α-Methyl-, β-Methyl- und β-Isopropylthiophen Sublimat einwirken, und er fand, daß beim Thiophen selbst und den beiden β-Derivaten zwei Verbindungen entstehen, *Mono*quecksilberchloridthiophene (z. B. $C_4H_3S.HgCl$) und *Di*quecksilberchloridthiophene (z. B. $C_4H_2S.(HgCl)_2$), die sich infolge ihrer verschiedenen Löslichkeit (die Monoverbindungen lassen sich aus verschiedenen Solvenzien gut krystallisieren, während die Diverbindungen in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich sind) leicht voneinander trennen ließen; α-Methylthiophen lieferte außer einer löslichen Monoverbindung nur Spuren unlöslicher Substanz, eine Angabe, die wir durch Nachprüfung bestätigen können. Die Stellung der Gruppe -HgCl ließ sich im Monoquecksilberchloridthiophen durch Überführung in das 2-Acetothienon mit Hilfe von Acetylchlorid als α-ständig beweisen, infolgedessen darf man wohl annehmen, daß dies auch in den anderen Monoverbindungen der Fall ist, zumal ja die α-Stellung in den Thiophenen stets die am leichtesten angreifbare ist (z. B. auch bei der Nitrierung, der Friedel-Craftsschen Reaktion usw.). Über die Stellung der zweiten Gruppe -HgCl in den Diquecksilberchloridthiophenen war

[1]) Dreher und Otto, diese Annalen **154**, 93 (1870).

[2]) Volhard, diese Annalen **267**, 176 (1892).

Digitized by Google

sicheres nicht bekannt, da auch die Konstitution des Dijodthiophens, in das sich das Diquecksilberchloridthiophen mit Jod überführen läßt, bis jetzt nicht feststand. Wir konnten die 2,5-Stellung der beiden HgCl-Gruppen dadurch nachweisen, daß wir durch Einwirkung von Brom auf Diquecksilberchloridthiophen ein *Dibromthiophen* erhielten[1]), dessen Identität mit dem durch Bromieren von Thiophen erhältlichen durch die Identität der Dinitroderivate beider[2]) bewiesen wurde; dessen Konstitution als 2,5-Verbindung steht durch seine Überführbarkeit in ein 2,5-*Bromacetothienon* fest, das man auch gewinnen kann entweder aus 2-Bromthiophen und Acetylchlorid, oder durch Bromieren von 2-Acetothienon.[3]) Damit ist auch die Konstitution des *Dijodthiophens* sowie einer Reihe seiner Derivate, wie z. B. des *Jodacetothienons*[4]), sichergestellt. Folgendes Schema zeigt die konstitutionellen Zusammenhänge:



Nach den Untersuchungen Volhards geben also Thiophene mit *zwei* freien α-Stellungen eine Mono- und eine Diquecksilberchloridverbindung, solche mit nur *einer* freien α-Stellung nur eine Monoquecksilberchloridver-

[1]) Außerdem wurde dabei Tetrabromthiophen, offenbar als sekundäres Bromierungsprodukt, erhalten.

[2]) Kreis, Ber. d. d. chem. Ges. 17, 2074 (1884).

[3]) Gattermann und Römer, Ber. d. d. chem. Ges. 19, 688 (1886).

[4]) Dieselben S. 692.

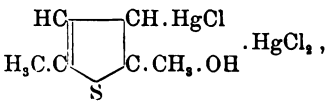
Digitized by Google

bindung. Da weitere Untersuchungen hierüber nicht vorlagen, haben wir einige weitere Thiophenhomologe und -derivate untersucht, um zu sehen, ob diese Regelmäßigkeit eine allgemeine ist, und wie insbesondere Thiophene mit zwei besetzten α-Stellungen sich bei der Einwirkung von Sublimat verhielten. In letzter Linie hofften wir, dabei solche Gesetzmäßigkeiten aufzufinden, die eine Verwendung dieser Reaktion zu Konstitutionsbestimmungen in der Thiophenreihe erlauben würden, was bei der Seltenheit solcher Methoden immerhin wertvoll wäre.

Wir haben folgende Verbindungen untersucht:

3,4-Thioxen,	2-Chlorthiophen,
2,5-Thioxen,	2,5-Dichlorthiophen,
2-Phenylthiophen,	2-Bromthiophen,
2-Nitrothiophen,	2,5-Dibromthiophen,
	2-Jodthiophen.

Dabei wurde folgendes gefunden: 3,4-Thioxen, das *zwei* freie α-Stellungen besitzt, gab eine Mono- und eine Diquecksilberchloridverbindung. 2-Phenylthiophen sowie 2-Chlor-[1]), Brom- und Jodthiophen, alles Körper mit nur *einer* freien α-Stellung, lieferten nur Monoquecksilberchloridverbindungen. 2,5-Thioxen, dessen beide α-Stellungen besetzt sind, gab zunächst eine Additionsverbindung von Sublimat an ein *3-Monoquecksilberchlorid-2-oxydihydro-2,5-thioxen* von der Formel



[1]) Chlorthiophen gab auch geringe Mengen eines in Alkohol unlöslichen Körpers, der sich als Diquecksilberchloridthiophen erwies und von etwas Thiophen, das dem Chlorthiophen beigemengt war, stammte. Ebenso lieferte Dichlorthiophen (Schuchardt) ein wenig Quecksilberchloridchlorthiophen, das von etwas beigemengtem Monochlorthiophen herrührte. Die Sublimatreaktion läßt sich also zuweilen auch zur Prüfung der Reinheit von Thiophenderivaten verwenden.

Digitized by Google

die sich bei längerem Kochen in Alkohol in Sublimat, Wasser und *3-Monoquecksilberchlorid-2,5-thioxen*, $(CH_3)_2$. $C_4HS.HgCl$, spaltete.

Dichlor- und Dibromthiophen reagierten in der Kälte mit Sublimat gar nicht; in der Wärme trat lediglich Oxydation unter Bildung von Kalomel ein. Auch 2-Nitrothiophen trat trotz der einen freien α-Stellung mit Sublimat nicht in Reaktion; während also die negativen Halogene in den Monohalogenthiophenen die Bildung von Quecksilberchloridverbindungen nicht verhindern, ist dies bei der negativen Nitrogruppe der Fall.

Die Gruppe -HgCl kann beim 3,4-Thioxen natürlich nur in 2-, beim 2,5-Thioxen nur in 3-Stellung sich befinden. Bei den Derivaten mit einer freien α-Stellung, wie beim Phenylthiophen und den Monohalogenthiophenen, muß man aus Analogie mit dem Thiophen und bei der bekannten größeren Reaktionsfähigkeit der α- gegenüber der β-Stellung wohl annehmen, daß die Gruppe -HgCl sich ebenfalls in α-Stellung befindet. Für das *Quecksilberchloridjodthiophen* ließ sich das übrigens beweisen, indem durch Umsatz mit Acetylchlorid allerdings in sehr schlechter Ausbeute ein Körper vom Schmelzpunkt des *2-Jod-5-acetothienons*, mit Jod aber *2,5-Dijodthiophen* erhalten wurde, beides Körper, deren Konstitution, wie oben gezeigt, feststeht.

Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt, wobei zur Erlangung eines besseren Überblicks auch die von Volhard untersuchten Körper (mit *) beigefügt sind.

Mono- und Di-verbindungen geben	Monoverbindungen geben	Mit Sublimat reagieren nicht
*Thiophen	*2-Thiotolen	2,5-Dichlorthiophen
*3-Thiotolen	2-Phenylthiophen	2,5-Dibromthiophen
*3-Isopropylthiophen	2,5-Thioxen	2-Nitrothiophen
3,4-Thioxen	2-Chlorthiophen	
	2-Bromthiophen	
	2-Jodthiophen	

Digitized by Google

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Sublimatreaktion sich nur beschränkt zur Konstitutionsbestimmung verwenden läßt, indem nicht, wie wir anfangs hofften, ein prinzipieller Unterschied zwischen Thiophenen mit freier und mit besetzter α-Stellung besteht. Solange α-Stellungen frei sind, werden diese allerdings bevorzugt; sind sie aber durch *Alkyle* besetzt, so tritt das Quecksilber auch in β-Stellung, während bei Besetzung der α-Stellungen durch *Halogene* die Bildung von Quecksilberchloridverbindungen ganz ausbleibt. Ob die primäre Bildung von Sublimatadditionsprodukten, wie beim 2,5-Thioxen, bei 2,5-Dialkylthiophenen stets eintritt, müßte an weiteren Beispielen untersucht werden, ebenso wie sich 2,3- bzw. 2,4-Derivate gegen Sublimat verhalten. Bei der Schwierigkeit der Beschaffung derartiger Derivate wurde vorläufig auf diese Untersuchungen verzichtet. Immerhin lassen sich 2,5- und 3,4-Dialkylthiophene durch die Sublimatreaktion unterscheiden, da erstere nur *Mono-*, letztere auch *Di*quecksilberchloridverbindungen liefern. Denselben Unterschied zeigen die α- und β-Monoalkylthiophene, für deren Erkennung bzw. Unterscheidung die Reaktion daher auch von Bedeutung ist.

Die Bildung von Chlorquecksilberverbindungen in der Thiophenreihe ist offenbar analog derjenigen bei den Olefinen, z. B. dem Äthylen. Bei beiden ist sie auf die ungesättigte Natur, d. h. auf die Anwesenheit freier Partialvalenzen, zurückzuführen, und das erklärt auch, warum sie bei den Benzolen, die keine freien Partialvalenzen besitzen, nicht in gleicher Weise eintritt. Die Einwirkung von Sublimat auf Olefine ist insbesondere durch K. A. Hofmann und J. Sand[1]) untersucht worden. Danach leiten sich z. B. vom Äthylen folgende Verbindungen ab:

[1]) K. A. Hofmann und J. Sand, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1340, 1353, 1358, 2692 (1900). — J. Sand, diese Annalen **329**, 135 (1903). Siehe ferner E. Biilmann, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1641 (1900).

Digitized by Google

1. *Äthenquecksilbersalze*, z. B. $CH_2{=}CHHgJ$,

2. *Äthanolquecksilbersalze*, z. B. $CH_2OH.CH_2HgCl$

bzw. Additionsprodukte von Sublimat an Äthanolquecksilbersalze, z. B. $CH_2OH.CH_2HgCl.HgCl_2$.

Nach der Annahme von Hofmann und Sand bilden sich diese Körper auf folgendem Wege: Zuerst erfolgt Anlagerung des Quecksilbersalzes an die Doppelbindung

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} HgCl\cdot \\ Cl' \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2HgCl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix}.$$

Das primäre Anlagerungsprodukt spaltet entweder Säure ab und geht, z. B. bei der Quecksilberjodidverbindung, in die Äthenverbindung über

$$\begin{matrix} CH_2HgJ \\ | \\ CH_2J \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CHHgJ \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + HJ,$$

oder es tritt Hydrolyse unter Bildung der Äthanolsalze ein:

$$\begin{matrix} CH_2HgCl \\ | \\ CH_2Cl + HOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2HgCl \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + HCl.$$

Die partielle Hydrolyse, die zu Äthylätherquecksilbersalzen führt, spielt in der Thiophenreihe keine Rolle. Die Äthenquecksilbersalze sind in Alkalien löslich und fallen mit Kohlensäure unverändert wieder aus; sie brauchen zur Lösung etwa ein Molekül Alkali. Daraus folgern Hofmann und Sand, daß sie durch das Alkali in eine leicht lösliche Base, $CH_2{:}CHHgOH$ bzw. $CH_2.CH_2HgO$, übergeführt werden, aus der beim Übersättigen mit Kohlensäure wieder das ursprüngliche Salz regeneriert wird.

In der Thiophenreihe sind nun außer dem erwähnten Sublimatadditionsprodukt an Monoquecksilberchloridoxydihydro-2,5-thioxen, das dem Sublimatanlagerungsprodukt an Äthanolquecksilberchlorid analog ist, nur die den Äthenquecksilbersalzen analogen Verbindungen bekannt. Auch diese Verbindungen sind, was bisher übersehen wurde, in Alkali löslich; sie brauchen aber zur Lösung

Digitized by Google

einen außerordentlich großen Überschuß an Alkali, so mußte z. B. das Quecksilberchloridthiophen etwa 12 mal mit dem zehnfachen Überschuß an verdünntem Alkali längere Zeit geschüttelt werden, ehe es ganz in Lösung ging. Beim Ansäuern mit Essigsäure fällt dann ein Produkt aus, das noch essigsäurefeucht mit Natron leicht in Lösung geht, nach dem Filtrieren und Trocknen auf Ton aber wieder die gleiche Schwerlöslichkeit zeigt und sich als unverändertes Quecksilberchloridthiophen erweist.

Wir halten es nun für wahrscheinlich, daß die Löslichkeit dieser Verbindungen in Alkali nicht auf einer Basenbildung im Sinne der Hofmann-Sandschen Annahme, sondern auf einer Wasser- bzw. Alkalianlagerung unter Bildung von den Äthanolquecksilbersalzen analogen Verbindungen beruht in der Art, daß ein Gleichgewichtszustand zwischen, wenn wir uns der Einfachheit wegen so ausdrücken dürfen, der Äthenverbindung einerseits und der Äthanolverbindung andererseits besteht, der je nach der Menge des vorhandenen Alkalis nach der einen oder anderen Seite verschoben wird:

$$C_4H_3S.HgCl + NaOH \rightleftharpoons C_4H_4S.HgCl.ONa.$$

Dasselbe könnte auch bei den Hofmann-Sandschen Äthenverbindungen der Fall sein. Daß hierbei schon 1 Mol. Alkali zur Lösung genügt, würde nur für eine größere Beständigkeit der Äthanolverbindungen sprechen, die ja offenbar abhängig ist von dem Charakter des Quecksilbersalzes. (beim Chlorid ist sie auch in freier Form beständig, beim Jodid und Nitrat nur in alkalischer Lösung; in saurer tritt Anhydrisierung zur Äthenverbindung ein). Dafür spricht auch, daß Allylalkohol nach Sand und Hofmann in saurer Lösung Allenquecksilbersalze der Form $XHgCH{=}C{=}CH_2$ bildet, die in alkalischer Lösung unter Wasseraufnahme in Allylalkoholverbindungen übergehen.

Ist diese Annahme richtig, so ergibt sich von selbst, daß wahrscheinlich die Bildung der Thiophenquecksilberchloridverbindungen überhaupt über solche den Äthanol-

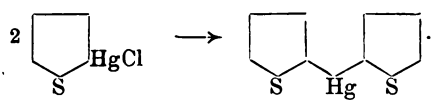
Digitized by Google

verbindungen analoge Produkte verläuft, wie es ja beim 2,5-Thioxen tatsächlich der Fall ist, die ihrerseits wahrscheinlich entsprechend der Annahme von Hofmann und Sand durch Hydrolyse der primären Sublimatanlagerungsprodukte entstehen. Diese Äthanolverbindungen zerfallen aber leicht unter Anhydrisierung in die den Äthenverbindungen analogen Quecksilberchloridthiophene und Wasser, entsprechend den Formulierungen

$$C_4H_4S + HgCl_2 \longrightarrow C_4H_4S.HgCl_2;$$
$$C_4H_4S.HgCl_2 + H_2O \longrightarrow C_4H_4S.HgCl.OH;$$
$$C_4H_4S.HgCl.OH \longrightarrow C_4H_3S.HgCl + H_2O.$$

Damit wäre dann die Bildung der Olefin- und Thiophenquecksilberchloridverbindungen in völlig gleicher Weise erklärt und ein Unterschied existierte nur in der verschiedenen Beständigkeit der Äthanolverbindungen.

Weiter haben wir das 2-Quecksilberchloridthiophen einigen Umsetzungen unterworfen. Erhitzt man es mit metallischem Natrium in Xylollösung, so entsteht unter Sublimatabspaltung das bisher unbekannte, dem Quecksilberdiphenyl analoge *Quecksilberdithienyl*, dem nach seiner Bildung die Konstitution einer 2,2′-Verbindung zukommen muß:



Behandelt man 2-Quecksilberchloridthiophen in acetonischer Lösung mit Jodnatrium, so tritt schon in der Kälte Umsatz zu *2-Quecksilberjodidthiophen*, $C_4H_3S.HgJ$, ein. Dies ist aber wesentlich unbeständiger als das Chlorid und geht schon von selbst zum Teil in Quecksilberdithienyl über.

Schon Volhard[1]) hat gezeigt, daß die Quecksilberchloridthiophene sich mit Säurechloriden nach der Gleichung

$$C_4H_3S.HgCl + XCOCl = C_4H_3S.COX + HgCl_2$$

[1]) Volhard, a. a. O.

Digitized by Google

zu Thienylaryl- bzw. -alkylketonen umsetzen lassen. Es ist nun ersichtlich, daß es möglich sein müßte, aus Thiophen, einem Säurechlorid und *wenig* Sublimat große Mengen Keton darzustellen, da das bei der Reaktion stets wieder frei werdende Sublimat wieder mit neuen Mengen Thiophen unter Bildung von Quecksilberchloridthiophen und dies wieder mit dem Säurechlorid unter Bildung des entsprechenden Ketons reagieren müßte, so daß man dann eine typisch katalytische Reaktion, analog der Friedel und Craftsschen, hätte, typisch vor allem deshalb, weil man das mit dem Katalysator entstehende Zwischenprodukt kennt. In der Tat konnten wir so aus Thiophen, Acetylchlorid und wenig Sublimat größere Mengen des bekannten 2-Acetothienons darstellen. Die Reaktion leidet indessen an dem Übelstand, daß in beträchtlichem Maße eine zweite, nicht aufgeklärte Reaktion eintritt, die zu tief gefärbten, unlöslichen Produkten führt, wodurch die Ausbeute am gewünschten Keton sehr wesentlich beeinträchtigt wird. Diese zweite Reaktion ließ sich, wenn auch nicht vermeiden, so doch stark zurückdrängen, wenn an Stelle von Sublimat ein wenig Quecksilberchloridthiophen als Katalysator verwendet wurde. Wir konnten so Acetothienon in einer Ausbeute von etwa 45 Proz. darstellen. Wenn die Reaktion auch in diesem und einigen anderen Fällen bezüglich der Ausbeute derjenigen mit Aluminiumchlorid nachstand, so war doch z. B. bei der Einwirkung von o-Toluylsäurechlorid auf Thiophen das Gegenteil der Fall, da wir beim Arbeiten nach der Angabe von Ernst[1]) mit Aluminiumchlorid aus 10 g Thiophen 13 g, mit Quecksilberchloridthiophen aber 17,5 g, das sind fast 73 Proz. der Theorie, des o-Tolylthienylketons gewinnen konnten. Arbeitet man nach Volhard mit molekularen Mengen des Quecksilbersalzes, so kann man z. B. mit Acetylchlorid nur verhältnismäßig kleine Mengen umsetzen, da

[1]) Ernst, Ber. d. d. chem. Ges. 19, 3278 (1886).

Digitized by Google

sonst die Reaktion leicht zu heftig wird und kein Keton, sondern lediglich die erwähnten gefärbten Nebenprodukte entstehen. Verwendet man aber das Quecksilbersalz nur als Katalysator, so spielt die Menge der angewandten Reagenzien gar keine Rolle. Vor der Aluminiumchloridmethode hat die Sublimatmethode den Vorteil, daß man die dabei entstehenden Ketone ihrer Konstitution nach sofort kennt, da aus dem 2-Quecksilberchloridthiophen natürlich nur 2-Thienylketone entstehen können. So konnte die bisher nicht sichere Konstitution des o-Tolylthienylketons als einer 2-Verbindung festgestellt werden. Außer den schon erwähnten Ketonen haben wir zum Ausprobieren der Reaktion von den schon bekannten noch das *Phenyl-2-thienylketon*, von bisher unbekannten das *p-Tolyl-2-thienylketon*, bei dem die Ausbeute nicht so gut war wie bei der o-Verbindung, sowie das *p-Nitrophenyl-2-thienylketon* hergestellt. Bei letzterem betrug die Ausbeute allerdings nur etwa 8 Proz.

Schließlich haben wir versucht, durch Einwirkung von aromatischen Sulfochloriden auf Thiophen zu Thienylsulfonen zu gelangen. Indessen reagierten weder Benzol- noch o-Toluolsulfochlorid selbst bei ziemlich hoher Temperatur mit Thiophen; p-Toluolsulfochlorid lieferte dabei einen gelben, amorphen Körper, der sich nicht zur Krystallisation bringen ließ und nicht näher untersucht wurde.

Bei einem Teil der Arbeit wurden wir in dankenswerter Weise von Hrn. C. v. Knoff unterstützt.

Experimenteller Teil.

I. Einwirkung von Sublimat auf Thiophen und Homologe.

Löslichkeit von 2-Monoquecksilberchloridthiophen in verdünntem Natron.

Das Quecksilberchloridthiophen wurde nach der Vorschrift von Volhard[1]) dargestellt. Dabei wurden beispielsweise aus 85 g Thiophen in 6 Tagen 217 g Mono-

[1]) Volhard, a. a. O.

Digitized by Google

und 18 g Diverbindung erhalten. Zweckmäßig erwies sich ein dauerndes Schütteln während der Reaktion. Das Krystallisieren der Monoverbindung geschieht besser aus Aceton als aus Alkohol. Es wurde vergebens versucht, die Ausbeute an Monoprodukt zu verbessern, sei es durch Erhöhung der Konzentration, indem man in alkoholischer bzw. kochsalzhaltiger Lösung arbeitete, sei es durch Erhöhung der Temperatur auf 100°, wobei zwar raschere Abscheidung des Niederschlages erfolgte, die Ausbeute an Alkoholunlöslichem aber gleichzeitig auf Kosten der Monoverbindung stieg. Das Monoquecksilberchloridthiophen schmolz bei raschem Erhitzen nach vorherigem Sintern bei 182—183° (Volhard gibt 184° an); nach einigem Erhitzen auf seine Schmelztemperatur wird es fest und schmilzt dann auch bei höherem Erhitzen nicht mehr.

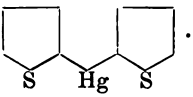
3 g Quecksilberchloridthiophen wurden mit je 100 ccm 4 prozentiger Natronlauge (Theorie für 1 Mol. = 10 ccm) längere Zeit geschüttelt und das Filtrat mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuert. Zum völligen Lösen des Quecksilberchloridthiophens waren 1200 ccm Natronlauge erforderlich. Der mit Essigsäure erhaltene Niederschlag löste sich kurz nach dem Ausfällen in Natronlauge ziemlich leicht, nach dem Abfiltrieren und Trocknen wieder sehr wenig. Er zeigte nach dem Krystallisieren aus Chloroform denselben Schmelzpunkt und dieselben Schmelzerscheinungen wie das Ausgangsprodukt.

0,4009 g gaben 0,2552 Hg.[1])
0,3779 g „ 0,2677 $BaSO_4$.

	Ber. für C_4H_3SHgCl	Gef.
Hg	62,79	63,63
S	10,05	9,71

[1]) Die Hg-Bestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, daß die Substanz nach Carius zersetzt und dann das Hg bei jodfreien Körpern durch Elektrolyse, bei jodhaltigen durch Schnellelektrolyse bestimmt wurde.

Digitized by Google

2,2'-Quecksilberdithienyl, 

10 g Quecksilberchloridthiophen werden in 150 ccm Xylol heiß gelöst; die Lösung wird nach Zugabe von 2 g Natrium $^1/_2$ Stunde mit aufgesetztem Luftkühler unter kräftigem Schütteln[1]) zum Sieden erhitzt und heiß filtriert; das Filtrat scheidet beim Erkalten glänzende Krystalle ab, die mit etwas Äther gewaschen werden. Ausbeute 2,8 g. Das Rohprodukt schmilzt nach vorherigem Sintern bei 194—195°; nach dem Umkrystallisieren aus Benzol wird der Schmelzp. auf 197° erhöht.

0,3501 g gaben 0,1911 Hg und 0,4539 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_8H_6S_2Hg$	Gef.
Hg	54,64	54,58
S	17,49	17,77

Quecksilberdithienyl ist nicht löslich in Wasser, kaum löslich in kaltem und nicht leicht in heißem Alkohol; in Benzol und Chloroform löst es sich in der Kälte ziemlich schwer, in der Wärme leicht; in Aceton ist es schon in der Kälte ziemlich löslich. Aus allen diesen Lösungsmitteln krystallisiert es beim Erkalten aus.

Die bei der Darstellung erhaltene Xylol-Mutterlauge liefert bei starkem Einengen 0,5 g eines fast weißen, krystallinischen Körpers, der bei 275° noch nicht schmolz. Er wurde nicht weiter untersucht.

Einwirkung von Jodnatrium auf Quecksilberchloridthiophen.

Eine Lösung von 20 g Quecksilberchloridthiophen in 350 ccm Aceton und eine solche von 10 g Jodnatrium in 75 ccm Aceton werden zusammengegeben und mehrere Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Der dabei entstehende, kochsalzhaltige Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser digeriert und das in Wasser Unlösliche aus Benzol krystallisiert. Es erweist sich nach

[1]) Wir verwandten dazu die von Steinkopf u. Winternitz, Chem.-Ztg. **1913**, 40, angegebene Schüttelmaschine.

Digitized by Google

dem bei 197° liegenden Schmelzpunkt sowie durch die Analyse als *2,2'-Quecksilberdithienyl.*

0,3522 g gaben 0,1894 Hg.

	Ber. für $C_8H_6S_2Hg$	Gef.
Hg	54,64	53,79

Das acetonische Filtrat wird etwa mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt, der zuerst rein weiße, sich aber bald von etwas ausgeschiedenem Jodquecksilber rötlich färbende Niederschlag abfiltriert, scharf abgesaugt und, ohne ihn auf Ton zu trocknen, aus Alkohol krystallisiert. Alle Operationen müssen möglichst bei Abwesenheit von Sonnenlicht ausgeführt werden, da der Körper sich im feuchten Zustande unter dem Einfluß des Lichts leicht unter Jodquecksilberbildung zersetzt. Ganz trocken ist er auch am Licht haltbar. Es resultieren so schöne, silberglänzende Blättchen von *2-Quecksilberjodidthiophen,* die sich aber auch bei raschem Trocknen im Exsiccator schwach rötlich färben. Auch bei starkem Reiben der Krystalle auf Ton werden sie rot. Schmelzpunkt 116—117° nach vorherigem Sintern.

0,4272 g gaben 0,2060 Hg.

	Ber. für C_4H_3SHgJ	Gef.
Hg	48,77	48,22

Der Körper ist unlöslich in Wasser, kaum löslich in kaltem, und nicht leicht löslich in heißem Alkohol. In Benzol löst er sich in der Kälte wenig, in der Wärme leicht. In Äther ist er ziemlich, in Aceton schon in der Kälte leicht löslich.

Einwirkung von Brom auf 2,5-Diquecksilberchloridthiophen.

30 g Diquecksilberchloridthiophen wurden mit 275 ccm Wasser und 6 ccm Brom etwa eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt; durch die noch warme Flüssigkeit wurde ein Dampfstrom geleitet. Mit den Wasserdämpfen ging ein fast farbloses, schweres Öl über, das mit Chlorcalcium getrocknet wurde. Ausbeute 5,5 g.

Der Siedebeginn des Öles lag bei 203°. Es wurde

Digitized by Google

bis 250° abdestilliert. Im Kolben blieb ein dunkler Rest, der nach dem Erkalten zu einer dunklen, krystallinen Masse wurde, die nach dem Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Alkohol lange, weiße Nadeln von *Tetrabromthiophen* lieferte, die bei 114—115° nach vorherigem Sintern schmolzen (Schmelzp. angegeben = 115°).

Das bis 250° Übergehende gab bei vorsichtigem Fraktionieren nur wenig der *Dibromthiophen*fraktion vom Siedep. 205—215°; das meiste ging, offenbar als Gemisch von Di- und Tribromthiophen, bei 215—225° über. Die Dibromthiophen-Fraktion wurde nach der Angabe von Kreis[1]) nitriert. Dabei entstand ein fester, graugrüner Nitrokörper, der aus Alkohol derbe, bräunlichgelbe Krystalle von *Dinitrodibromthiophen* lieferte, die bei 139° nach vorherigem Sintern schmolzen. Ein durch Nitrieren von reinem Dibromthiophen erhaltenes Produkt schmolz ebenfalls bei 139—140°, im Gegensatz zu der Angabe von Kreis, der 134° angibt. Der Mischschmelzpunkt beider lag bei 139—140°.

0,1273 g gaben 9,5 ccm Stickgas bei 26,5° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_4O_4N_2Br_2S$	Gef.
N	8,44	8,15

2-Thiotolen und Sublimat.

Die Einwirkung von Sublimat auf 2-Thiotolen wurde schon von Volhard[2]) untersucht, ohne daß jedoch Näheres über Reaktionsdauer und Ausbeute angegeben wurde.

Beim Zusammengeben von 220 g kalt gesättigter Sublimatlösung, 44 g 33 prozentiger Natriumacetatlösung und einer Lösung von 2,6 g 2-Thiotolen in 150 ccm Alkohol begann sehr rasch sich ein weißer Körper abzuscheiden. Nach 13 Stunden betrug die Ausbeute 8,6 g, nach weiteren 24 Stunden nur noch 0,2 g. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes lag bei 202—203° nach vorherigem Sintern. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol löste sich die Sub-

[1]) Kreis, Ber. d. d. chem. Ges. 17, 2074 (1884).
[2]) Volhard, a. a. O.

Digitized by Google

stanz bis auf Spuren; beim Erkalten schied sich *Quecksilberchlorid-2-thiotolen* in glänzenden Krystallen aus, die bei 204° nach vorherigem Sintern schmolzen (Schmelzpunkt von Volhard = 197° angegeben).

3,4-Thioxen und Sublimat.

220 g Sublimatlösung, 45 g Natriumacetatlösung[1]) und 3 g 3,4-Thioxen in 200 g Alkohol werden zusammengegeben. Es entsteht sofort eine schwache Trübung, die sich rasch vermehrt. Nach etwa 15 Stunden ist praktisch alles (10,6 g) ausgefallen. Es wird filtriert, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und die Substanz bis zur Erschöpfung mit Alkohol ausgekocht. Aus den ersten alkoholischen Filtraten fallen weiße Nädelchen von *2-Monoquecksilberchlorid-3,4-thioxen* aus, die nach zweimaligem Krystallisieren bei 137—138° nach vorherigem Sintern schmelzen.

0,3300 g gaben 0,1880 Hg und 0,2163 $BaSO_4$.

	Ber. für C_6H_7SHgCl	Gef.
Hg	57,72	56,98
S	9,23	8,99

Der Körper ist in heißem Wasser nur in Spuren, in Alkohol, Benzol und Chloroform in der Kälte nur wenig, in der Wärme leicht löslich. Aceton löst schon in der Kälte leicht.

Beim Auskochen der Rohsubstanz mit Alkohol bleiben etwa 3,5 g ungelöst. Sie sind auch in Wasser und anderen organischen Solvenzien nicht löslich. Durch die Analyse erweist sich der Körper als *2,5-Diquecksilberchlorid-3,4-thioxen.*

0,3805 g gaben 0,2627 Hg.
0,3976 g „ 0,1508 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_6H_6SHg_2Cl_2$	Gef.
Hg	68,85	69,02
S	5,51	5,20

Der Körper ist bei 270° noch nicht geschmolzen.

[1]) Hier und in den folgenden Fällen ist stets kalt gesättigte Sublimatlösung und 33 prozentige Natriumacetatlösung gemeint.

Digitized by Google

2,5-Thioxen und Sublimat.

1180 ccm Sublimatlösung, 237 g Natriumacetatlösung und eine Lösung von 16 g 2,5-Thioxen in 1900 ccm Alkohol scheiden erst nach einiger Zeit fast weiße Krystalle ab. Nach 48 Stunden sind 16 g, nach weiteren 5 Tagen noch 12 g ausgefallen. Sie werden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Werden sie aus so viel heißem Alkohol, als zur Lösung gerade hinreicht (auf 20 g etwa 750 ccm), rasch umkrystallisiert, so scheidet sich als ein bei 186—187° nach vorherigem Sintern schmelzender Körper die Sublimatdoppelverbindung des *Monoquecksilberchloridoxydihydro-2,5-thioxens* ab.

0,3761 g gaben 0,2361 Hg.
0,3612 g „ 0,2256 Hg.

	Ber für $C_6H_8OSHgCl.HgCl_2$	Gef.	
Hg	62,95	62,77	62,47

Der Körper ist nicht löslich in Wasser und sehr schwer in Äther; in Alkohol ist er in der Kälte sehr wenig, in Chloroform und Benzol wenig löslich; in der Wärme lösen alle drei ziemlich leicht. Aceton löst in der Kälte ziemlich, in der Wärme sehr leicht.

Wird die beim Umkrystallisieren des Körpers erhaltene Mutterlauge mit viel Wasser versetzt, so scheiden sich 1,5 g eines bei 150—152° schmelzenden Körpers ab, der bei nochmaligem Krystallisieren aus Alkohol lange, seidenglänzende Nadeln von *3-Quecksilberchlorid-2,5-thioxen*, $(CH_3)_2.C_4HS.HgCl$, vom Schmelzp. 156—157° nach vorherigem Sintern ergibt. Denselben Körper erhält man, wenn man das Sublimatadditionsprodukt vom Schmelzp. 186—187° in möglichst wenig heißem Alkohol löst, längere Zeit kocht und dann erkalten läßt. Das abgespaltene Sublimat läßt sich im Filtrat davon mit Schwefelammon (HgS), Natronlauge (HgO) oder Zinnchlorür (Hg) nachweisen.

0,4473 g gaben 0,2546 Hg.
0,1513 g „ 0,1017 $BaSO_4$.

Digitized by Google

	Ber. für C_6H_7SHgCl	Gef.
Hg	57,72	56,98
S	9,23	9,21

Der Körper ist in Wasser nicht, in Alkohol in der Kälte wenig, in der Wärme leicht löslich; Äther und Benzol lösen schon in der Kälte ziemlich; Aceton löst leicht.

2-Phenylthiophen und Sublimat.

50 g Sublimatlösung, 10 g Natriumacetatlösung und eine Lösung von 1 g 2-Phenylthiophen, dargestellt nach Kues und Paal[1]) aus β-Benzoylpropionsäure, in 200 ccm Alkohol geben im Laufe von 7 Tagen 1,15 g *Quecksilberchlorid-2-phenylthiophen,* $C_6H_5.C_4H_2S.HgCl$, in Form glänzender Blättchen. Nach weiteren 5 Tagen fallen nur noch 1,5 g aus. Nach dem Umkrystallisieren aus viel heißem Alkohol, in dem sich der Körper nur schwer, aber außer Spuren unlöslicher, bräunlicher Verunreinigungen vollständig löst, erhält man ihn in Form fast weißer, glänzender Blättchen, die bei 234° nicht ganz scharf nach vorherigem Sintern schmelzen.

0,3195 g gaben 0,1636 Hg.

	Ber. für $C_{10}H_7SHgCl$	Gef.
Hg	50,70	51,21

Die Substanz löst sich in Alkohol und Benzol in der Kälte sehr wenig, in der Hitze nur schwer.

II. Einwirkung auf Sublimat auf halogenierte Thiophene.

2-Chlorthiophen und Sublimat.

1000 g Sublimatlösung, 200 g Natriumacetatlösung und 14 g Chlorthiophen, gelöst in 750 g Alkohol, geben im Laufe von 8 Tagen 23,5 g eines fast weißen Körpers, der sich in viel heißem Alkohol fast völlig löst. Ein minimaler, in Alkohol unlöslicher Rückstand (0,9 g), der bei 265° sintert und sich bei 275—280° zersetzt, erweist sich durch die Analyse als Diquecksilberchloridthiophen,

[1]) Kues und Paal, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 556 (1886).

Digitized by Google

das seine Entstehuug Spuren von im Chlorthiophen enthaltenem Thiophen verdankt.

0,3137 g gaben 0,2281 Hg.

	Ber. für $C_4H_2S.Hg_2Cl_2$	Gef.
Hg	72,33	72,71

Die alkoholische Lösung scheidet beim Erkalten 17 g *4-Quecksilberchlorid-2-chlorthiophen*, $Cl.C_4H_2S.HgCl$, in Form silberglänzender Blättchen aus, die nach vorherigem Sintern bei 218—219° schmelzen.

0,3572 g gaben 0,2027 Hg.
0,2016 g „ 0,1387 $BaSO_4$.

	Ber für $C_4H_2SHgCl_2$	Gef.
Hg	56,65	56,75
S	9,60	9,45

Der Körper ist nicht löslich in Wasser und Ligroin; in Alkohol, Benzol und Toluol löst er sich in der Kälte schwer, in der Wärme ziemlich; Aceton löst schon in der Kälte leicht.

Dichlorthiophen und Sublimat.

2 g Dichlorthiophen (Schuchardt) gaben unter analogen Verhältnissen im Laufe von 20 Tagen nur 0,3 g eines Niederschlages, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol sich durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt (beide = 216—217° nach vorherigem Sintern) als identisch mit Quecksilberchloridchlorthiophen erwies und seine Entstehung geringen Mengen im Dichlorthiophen enthaltenen Monochlorthiophens verdankt. Dichlorthiophen reagiert demnach mit Sublimat nicht.

2-Bromthiophen und Sublimat.

500 g Sublimatlösung, 100 g Natriumacetatlösung und 5 g Bromthiophen in 300 g Alkohol geben im Laufe von 2 Tagen 10 g kleiner, weißer Blättchen; nach weiteren 3 Tagen fallen nur noch 1,5 g aus. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol, in dem sich alles löst, wird das *Quecksilberchlorid-2-bromthiophen* als äußerst voluminöser,

Digitized by Google

feinkrystalliner Niederschlag erhalten, der nach vorherigem Sintern bei 225° schmilzt.

0,5737 g gaben 0,2891 Hg.
0,1694 g „ 0,1108 $BaSO_4$.

	Ber für $C_4H_2BrSHgCl$	Gef.
Hg	50,30	50,40
S	8,05	8,97

Der Körper ist unlöslich in Wasser, wenig in Äther, sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich löslich in heißem Alkohol. In Benzol und Toluol löst er sich in der Kälte wenig, in der Wärme ziemlich bzw. leicht; Aceton löst schon in der Kälte ziemlich.

2,5-Dibromthiophen und Sublimat

reagieren unter analogen Bedingungen nicht miteinander. In der Wärme bildet sich lediglich durch Oxydation des Dibromthiophens etwas verunreinigtes Calomel, kenntlich an seiner völligen Unlöslichkeit, der Schwärzung mit Ammoniak und dem hohen Quecksilbergehalt (gef. 82,02 Proz.).

2-Jodthiophen und Sublimat.

600 g Sublimatlösung, 120 g Natriumacetatlösung und 15 g Jodthiophen, gelöst in 600 g Alkohol, scheiden innerhalb 3 Wochen 20 g eines weißen, voluminösen Niederschlages ab, davon die ersten 12,5 g schon innerhalb 4 Tagen. Nach weiteren 5 Wochen fallen noch 3,7 g aus. Aber auch dann ist die völlige Abscheidung noch nicht beendet. Der Körper löst sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol schwer, aber vollkommen auf; es resultieren so verfilzte, feine Kryställchen von *4-Quecksilberchlorid-2-jodthiophen*, $J.C_4H_2S.HgCl$, die bei etwa 215° zu sintern beginnen und bei 225° zu einer trüben Flüssigkeit zusammenschmelzen.

0,3578 g gaben 0,1603 Hg.
0,2131 g „ 0,1197 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_4H_2JS.HgCl$	Gef.
Hg	44,99	44,77
S	7,20	7,71

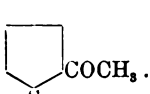
Digitized by Google

Der Körper ist unlöslich in Wasser und Ligroin, sehr schwer löslich in kaltem und nicht leicht in heißem Alkohol und Chloroform. In Benzol und Aceton ist er in der Kälte wenig, in der Wärme ziemlich löslich.

Bei zweistündigem Erwärmen von 6 g des Körpers mit 4 g Acetylchlorid im Ölbad auf 80—90° bildete sich eine dunkle, feste Masse, die nach dem Behandeln mit verdünnter Salzsäure abfiltriert, mit Wasser gewaschen und mit Äther extrahiert wurde. Beim Verdampfen des Äthers hinterblieb eine rotbraune Masse, die mit schwefliger Säure behandelt und dann mit Wasserdampf destilliert wurde. Dabei ging in geringer Menge ein fast weißer, aromatisch riechender Körper über, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol nach vorherigem Sintern bei 129—130° schmolz. Schmelzpunkt des 2-Jod-5-acetothienons angegeben = 129°.

3 g Quecksilberchloridjodthiophen wurden mit 1,9 g Jod und 150 g Wasser einige Minuten am Rückflußkühler bis zum Verschwinden des Jods gekocht. Ein darauf mit Wasserdämpfen übergehendes, durch Jodquecksilber verunreinigtes Produkt erwies sich nach entsprechender Reinigung und Krystallisation aus Alkohol durch seinen Schmelzpunkt, der bei 40,5—41,5° lag, als 2,5-Dijodthiophen.

III. Darstellung von Ketonen der Thiophenreihe mit Quecksilberchloridthiophen als Katalysator.

2-Acetothienon,  .

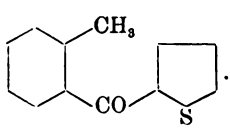
50 g Thiophen, 50 g Acetylchlorid und 1 g fein gepulvertes Quecksilberchloridthiophen werden unter Turbinieren am Rückflußkühler nach und nach von 65° bis schließlich auf 90° im ganzen 16 Stunden erhitzt. Dabei nimmt die Lösung nacheinander folgende Farben an: rötlich-weiß, fleischrot, dunkelviolett, tief blau und dunkel olivgrün. Das Reaktionsprodukt wird nach Zugabe von

Digitized by Google

etwas Sodalösung der Wasserdampfdestillation unterworfen; aus dem dabei Übergehenden wird nach dem Trocknen mit Chlorcalcium zunächst unverändertes Thiophen bei Atmosphärendruck abdestilliert; dabei werden etwa 14 g wiedergewonnen. Der Rest wird im Vakuum fraktioniert: man erhält etwa 21 g bei 91 bis 92° (13 mm) siedendes 2-Acetothienon, dessen Identität mit dem schon bekannten durch den Schmelzpunkt des Oxims, der bei 112° lag (angegeben 110—112°), bewiesen wurde.

Phenyl-2-thienylketon, .

10 g Thiophen, 18 g Benzoylchlorid und 0,5 g gepulvertes Quecksilberchloridthiophen werden wie oben nach und nach von 60° bis schließlich auf 115—120° so lange erwärmt, bis die Chlorwasserstoffabspaltung sehr gering geworden ist (etwa 9 Stunden). Die dabei auftretenden Farbenübergänge sind rotviolett, braun, grün. Nach dem Erkalten wird mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, mit Äther mehrmals extrahiert, die ätherische Lösung nochmals mit Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium und Tierkohle behandelt. Nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibt eine dunkle Krystallmasse (11 g), die durch mehrmaliges Krystallisieren aus verdünntem Alkohol mit Hilfe von Tierkohle gereinigt wird. Man erhält so das *Phenyl-2-thienylketon* in Form schöner Nadeln vom angegebenen Schmelzp. 55,5—56°.

o-Tolyl-2-thienylketon,  .

(Mitbearbeitet von *W. Butkiewicz.*)

10 g Thiophen, 19 g o-Toluylsäurechlorid und 0,5 g Quecksilberchloridthiophen werden wie oben von 70° bis auf 120° erwärmt. Nach Beendigung der Chlorwasser-

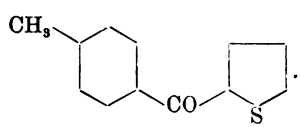
Digitized by Google

stoffentwicklung (etwa 7 Stunden) wird die dunkelgrüne Lösung mit überschüssiger Sodalösung längere Zeit stehen gelassen und dann mit Wasserdampf destilliert. Das dabei übergehende Öl wird mit Äther aufgenommen, die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Das *o-Tolyl-2-thienylketon* siedet konstant bei 180° (18 mm). Mit Aluminiumchlorid dargestelltes Keton siedete bei 177° (15 mm).

0,4512 g gaben 1,1831 CO_2 und 0,2055 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{10}OS$	Gef.
C	71,28	71,51
H	4,95	5,09

p-Tolyl-2-thienylketon,



10 g Thiophen, 18,4 g p-Toluylsäurechlorid und 0,5 g Quecksilberchloridthiophen werden wie oben nach und nach von 70° bis auf 120° erwärmt. Nach 6stündigem Erhitzen werden noch 0,5 g Quecksilbersalz hinzugegeben. Dauer des Erhitzens 10—11 Stunden. Die Aufarbeitung geschieht wie beim Phenylthienylketon. Aus der ätherischen Lösung erhält man das Rohketon als graue, feste Masse in einer Ausbeute von etwa 48 Proz. Die Reinigung erfolgt durch Vakuumdestillation, wobei das Keton bei 188—195° (13 mm) übergeht, um in der Vorlage in dicken Schuppen zu erstarren. Für die Analyse wurde es einer weiteren Reinigung durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unterworfen. Schöne, weiße Krystalle vom Schmelzp. 75—76°.

0,1889 g gaben 0,4925 CO_2 und 0,0878 H_2O.
0,2266 g „ 0,2601 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{12}H_{10}OS$	Gef.
C	71,28	71,10
H	4,95	5,19
S	15,85	15,76

Digitized by Google

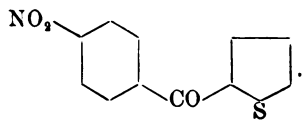
Das Oxim wird erhalten, wenn die methylalkoholische Lösung des Ketons mit der molekularen Menge freien Hydroxylamins, ebenfalls gelöst in Methylalkohol, 12 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht wird. Beim Eingießen in etwa die doppelte Menge Wasser bildet sich eine Emulsion, die nach einigem Stehen krystallinisch erstarrt. Es wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 77—78°.

0,2366 g gaben 0,2577 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{12}H_{11}ONS$	Gef.
S	14,76	14,62

Das Oxim ist in Wasser unlöslich; in den meisten organischen Solvenzien löst es sich leicht.

p-Nitrophenyl-2-thienylketon,



20 g p-Nitrobenzoylchlorid, 9 g Thiophen und 1 g Quecksilberchloridthiophen werden wie oben auf 105 bis 115° etwa 19 Stunden und dann noch eine Stunde auf 125° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird mehrmals mit Sodalösung aufgekocht, nach dem Erkalten ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium und Tierkohle behandelt. Nach dem Abtreiben des Äthers hinterbleibt das Rohketon als pulverförmiger, gelblicher Körper in einer Ausbeute von nur 2 g. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man es in schönen, gelben Krystallen, die bei 172—173° schmelzen.

0,1154 g gaben 0,2392 CO_2 und 0,0313 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_7O_3NS$	Gef.
C	56,65	56,53
H	3,01	3,03

Das Keton ist unlöslich in Wasser und schwer löslich in kaltem Alkohol; in heißem Alkohol, Benzol, Chloroform und Ligroin löst es sich leicht.

Digitized by Google

Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle;

von *O. Wallach.*

[Abhandlung CXVI.]

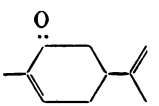
[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingelaufen am 18. Januar 1914.)

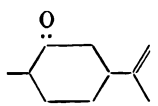
1. Über die Reduktion von Carvoxim und von Eucarvoxim mit Palladiumwasserstoff.[1])

Es ist lange bekannt, daß *Carvon* (I) als α,β-ungesättigtes Keton bei der Einwirkung von nascierendem Wasserstoff an der dem Carbonyl benachbarten Doppelbindung leicht Wasserstoff addiert, um in *Dihydrocarvon* (II) überzugehen, während die in der Seitenkette stehende Doppelbindung unter diesen Bedingungen *nicht* angegriffen wird. Dagegen vermag freier Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium gewöhnlich in *jeder* Lage befindliche Kohlenstoffdoppelbindungen unter Wasserstoffaddition zu lösen und ich habe schon vor längerer Zeit gezeigt[2]), daß man die Paalsche Methode zur *erschöpfenden* Reduktion des Carvons, d. h. zur Darstellung von *Tetrahydro*carvon mit Vorteil benutzen kann.

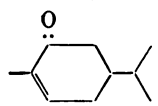
I. Carvon



II. Dihydrocarvon



III. Carvotanaceton



Gelänge es nun, die Neigung des Wasserstoffs, sich an die α,β-Stellung zum Carbonyl zu addieren, zurückzudrängen, so hätte man Aussicht bei Anwendung der Paalschen Reduktionsmethode vom Carvon aus auch

[1]) Vorläufige Mitteilung ist veröffentlicht in den Nachrichten der K. Ges. d. Wissenschaften Göttingen 1913, 236 (8. Februar).

[2]) Diese Annalen 381, 64 (1911).

Digitized by Google

direkt zum *Carvotanaceton* (III) zu gelangen. Von diesem Gedankengang geleitet versuchte ich, ob nicht dadurch, daß man das Carbonyl in die *Oxim*gruppe abwandelt, die Reduzierbarkeit der in α,β-Stellung befindlichen Bindung so stark herabzudrücken sei, daß die in der Seitenkette befindliche Äthylenbindung nun früher durch Palladiumwasserstoff gelöst werden würde, als die konjugiert stehende. Das ließ sich auch tatsächlich verwirklichen. Durch gemäßigte Reduktion von *Carvoxim* gelang es unter nachher anzugebenden bestimmten Bedingungen zum *Carvotanacetoxim* zu kommen.

Einige Zeit, nachdem das festgestellt war, erschien eine Mitteilung von Vavon[1]), der zufolge bei stufenweiser Reduktion von Carvon nach Willstätter (mit Platinschwarz und Wasserstoff) im ersten Schritt *Carvotanaceton* entstehen soll. Daraus war zu schließen, daß die Oximierung des Carvons für den Erfolg unserer Versuche nicht von *ausschlaggebender* Bedeutung[2]) gewesen war, sondern daß die unerwartete und sehr merkwürdige Tatsache zu konstatieren ist — die Vavon aber gar nicht besonders hervorhebt — daß sogen. *„nascierender"* Wasserstoff (aus sauerer oder alkalischer Quelle) das Carvonmolekül an *anderer* Stelle zuerst angreift als *„freier"* Wasserstoff bei Anwesenheit eines Platinmetalls.

Bei der experimentellen Durcharbeitung des Gegenstandes sind nun folgende Beobachtungen von allgemeinerem Interesse gemacht worden, die vorweg kurz besprochen werden sollen.

1. Unterwirft man *Carvoxim* bei Gegenwart von kolloidalem Palladium der Reduktion mit freiem Wasserstoff und beschränkt die Wasserstoffzufuhr soweit, daß auf 1 Mol. Oxim nur 1 Mol. Wasserstoff zugeführt wird, so erhält man *nicht Dihydrocarvoxim*, sondern ein sehr schön krystallisierendes Oxim, dessen Schmelzpunkt sich

[1]) Compt. rend. **153**, 68 (1911); Zentralbl. **1911** II, 551.

[2]) Daß die Oximierung aber keineswegs belanglos ist, wird aus dem Folgenden hervorgehen.

Digitized by Google

nach mehrfachem Umkrystallisieren bei 66—67° einstellt und das bei der Zerlegung mit Säuren *Carvotanaceton* liefert, aus dem man dann beim Oximieren glatt das bei 75° schmelzende, bekannte *Carvotanacetoxim* erhält. Das niedrig schmelzende Oxim wurde daher anfangs als eine stereoisomere Modifikation des gewöhnlichen Carvotanacetoxims ausgefaßt, um so mehr als auch in anderen Fällen beobachtet war, daß man bei der Reduktion von ungesättigten Oximen mit Palladiumwasserstoff zu neuen Oximmodifikationen gelangen kann.

Die nähere Untersuchung ergab aber, daß das bei 66—67° schmelzende Oxim *Mischkrystalle* aus aktivem Carvoxim, $C_{10}H_{14}NOH$, (Schmelzp. 72°) und aktivem Carvotanacetoxim, $C_{10}H_{16}NOH$, (Schmelzp. 75°) vorstellt, die eine auffallende Beständigkeit besitzen, auch bei mehrfachem Umkrystallisieren ihren Habitus nicht merklich ändern und den Eindruck einer durchaus einheitlichen Substanz erwecken.

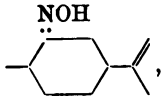
Derartige Mischkrystalle aus *ungleich zusammengesetzten* Komponenten[1]), die in der Mineralchemie ja eine große Rolle spielen, sind in der organischen Chemie noch kaum bekannt. Es ist aber sehr angezeigt, der Erscheinung große Aufmerksamkeit zu schenken.

2. Beschränkt man bei der Reduktion des *Carvoxims* die Wasserstoffzufuhr nicht, so schreitet der Reduktionsprozeß fort, aber nicht unter glatter Entstehung von *Tetrahydrocarvoxim*, sondern unter reichlicher Bildung von anderen Produkten (Ammoniak, Carvacrylamin, Tetrahydrocarvon). Das verdient deshalb Beachtung, weil

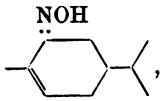
[1]) Mischkrystalle aus gleich zusammengesetzten Komponenten sind schon oft beobachtet und ihre von den Komponenten manchmal stark abweichenden Eigenschaften (die zu irrtümlichen Schlüssen führen können) hervorgehoben worden; so in der Terpenreihe z. B. bei den Oxyfenchensäuren [diese Annalen **315**, 285 (1901)]; bei den Semicarbazonen der Thujonreihe [ebenda **336**, 255, 256, 265, 269, 270 (1904)]; bei Isoximen [ebenda **346**, 257 (1906)]; bei den Terpinmodifikationen [ebenda **356**, 204 (1907)]; beim Benzoylcyclo-(1,3)-methylhexanonoxim [ebenda **332**, 339 (1904)] usw.

Digitized by Google

Carvon sich ja zu Tetrahydrocarvon reduzieren läßt, die Äthylenbindung sich also nicht glatt auflösbar erweist, wenn sie einer Oximgruppe C:NOH benachbart steht. Andererseits scheint diese Nachbarstellung der Äthylenbindung die *Angreifbarkeit der Oximgruppe* durch Palladiumwasserstoff zu erleichtern. Das wird besonders deutlich, wenn man einerseits *Dihydrocarvoxim* (Schmelzp. 88°),



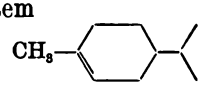
andererseits *Carvotanacetoxim* (Schmelzp. 75°),



unter genau denselben Bedingungen mit Palladiumwasserstoff behandelt.

Dabei liefert nämlich Dihydrocarvoxim, ohne daß sich in belangreichem Maße Nebenreaktionen bemerklich machen, recht *glatt Tetrahydrocarvoxim.* Dagegen läßt sich dies vollständig hydrierte Oxim aus den bei der Reduktion des *Carvotanacetoxims* entstehenden Produkten nur schwer isolieren. Wohl aber tritt Tetrahydrocarvon auf, so daß man wohl schließen darf, daß Carvotanacetoxim unter den gegebenen Bedingungen leichter hydrolysiert als reduziert wird.

Die relativ große Widerstandsfähigkeit der in dem hexacyclischen System



in Δ^6 liegenden Äthylenbindung bei Additionsreaktionen tritt ja gelegentlich auch sonst in die Erscheinung. So wird man sich erinnern, daß diese Bindung im Limonen, im α-Terpinen, im Pinol und auch im Carvon trocknem Chlorwasserstoff gegenüber sich stabil zeigt.[1])

Daß freies Carvon nach den Versuchen von Vavon

[1]) Wallach, Terpene und Campher, 2. Aufl., S. 226, 256.

Digitized by Google

nicht Dihydrocarvon, sondern zunächst *Carvotanaceton* und erst bei weitergehender Reduktion Tetrahydrocarvon liefert, würde man damit in Parallele setzen können. Man sollte dann aber glauben, daß auch *freies Dihydrocarvon* sich leichter müsse reduzieren lassen als *Carvotanaceton.* Das trifft jedoch nicht zu. Vielmehr zeigte sich bei dem folgenden Versuch, daß, wenn man diese beiden Menthenone unter gleichen Bedingungen nach Skita mit Wasserstoff in Berührung bringt, die Reduktion des Carvotanacetons merklich schneller verläuft als die des Dihydrocarvons.

Die Versuchsanordnung war folgende: 10 ccm einprozentige Chlorpalladiumlösung wurden mit 10 ccm einprozentiger Gummiarabikum-Lösung vermischt und 10 Minuten mit Wasserstoff geschüttelt. Dann wurden je 3 g des zu reduzierenden Ketons, suspendiert in 30 ccm Wasser, hinzugegeben.

Zu den drei auf diese Weise angesetzten Versuchen kam zur Verwendung: 1. Carvotanaceton, das nach dem Verfahren von Harries aus Carvonhydrobromid dargestellt und durch das Semicarbazon hindurch gereinigt war, 2. Rechts-dihydrocarvon, 3. Links-dihydrocarvon. Nach Zugabe der Ketone betrug bei fortgesetztem Schütteln die Aufnahme von Wasserstoff nach Verlauf von 30 Minuten beim Carvotanaceton **410** ccm H, bei den beiden Dihydrocarvonen je **255** und **253** ccm H.

Wenn man die beobachteten Tatsachen überblickt, so erhält man den Eindruck, als wenn die im *Carvon* konjugiert zum Carbonyl befindliche Äthylenbindung weniger leicht reduziert wird als die gleichzeitig vorhandene extracyclisch stehende, während das Umgekehrte eintritt, wenn die betreffenden Bindungen isoliert vorhanden sind, wie im Carvotanaceton und im Dihydrocarvon. Für diese Erscheinungen bieten unsere heutigen Konstitutionsformeln keine Erklärung.[1])

[1]) Daß bei den unter Anwendung von Carvotanaceton und von Dihydrocarvon bezüglich der verschiedenen Reduzierbarkeit be-

Digitized by Google

3. Es hat sich herausgestellt, daß es nicht nur von Einfluß auf den Gang der Reduktion ist, welche Konzentration man den zu reduzierenden Oximlösungen gibt, sondern daß auch die Beschaffenheit des Katalysators für den Gang des Prozesses nicht gleichgültig ist. Dieser kann abweichend verlaufen, je nachdem man das Verfahren von Paal oder das von Skita benutzt.

Das Nähere ergibt sich aus den folgenden experimentellen Befunden, die sich sowohl auf die Reduktion des *Carvoxims* als auch auf die des *Eucarvoxims* beziehen. Das letztere ließ sich unter geeigneten Versuchsbedingungen in ein ganz neues *Dihydroeucarvoxim* (und Dihydroeucarvon) sowie in ein neues *Tetrahydroeucarvoxim* überführen.

1. Reduktion des Carvoxims.

[Mitbearbeitet von *Alan R. Albright* und *Rudolf Klein.*]

Werden 10 g Carvoxim in Methylalkohol gelöst und mit 0,1 g in Wasser gelöstem kolloidalem Palladium (nach Paal) geschüttelt, das vorher mit Wasserstoff gesättigt war, so erfolgt die Wasserstoffabsorption mit ganz außerordentlicher Schnelligkeit. Die ersten 100 ccm Wasserstoff wurden z. B. bei einem Versuch innerhalb 50 Sekunden aufgenommen. Die Aufnahme verlangsamt sich dann allmählich und kommt nach einigen Stunden ganz zum Stillstand. Destilliert man nun den Methylalkohol im Wasserbad ab, so bemerkt man das Auftreten reichlicher Mengen Ammoniak. Wird der Rückstand mit Äther aufgenommen und der Äther abdestilliert, so hinterbleibt ein rötlich gefärbtes, nicht zum Erstarren neigendes Öl, das ein Gemisch verschiedener Substanzen enthält und zwar wesentlich: *Tetrahydrocarvon, Carvacryl-*

obachteten Erscheinungen nicht die Löslichkeitsverhältnisse mitspielen, ist besonders geprüft. Wenn man nämlich die Ketone in gleichen Mengen Methylalkohol völlig löst, so zeigen sich bezüglich der Wasserstoffaufnahme dieselben Differenzen, wie wenn man ohne Lösungsmittel arbeitet.

Digitized by Google

amin und nur wenig *Oxim* (wahrscheinlich Carvotanacetoxim oder Tetrahydrocarvoxim).

Auf die direkte Isolierung des Oxims, das sich beim Destillieren bei höherer Temperatur zersetzt, wurde verzichtet. Die beiden anderen Bestandteile konnten aus einer größeren Menge (etwa 35 g) des öligen Produkts durch Destillation unter vermindertem Druck herausgearbeitet werden.

Die ersten bei der Destillation unter 11 mm zwischen 115—119° übergehenden Bestandteile hatten carvonartigen Geruch und lieferten ein nach dem Umkrystallisieren bei 185—188° schmelzendes *Semicarbazon* und ein bei 99° schmelzendes *Oxim*, das analysiert wurde.

0,1824 g gaben 0,4728 CO_2 und 0,1850 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{18}NOH$	Gef.
C	70,94	70,69
H	11,32	11,40

Damit ist die Anwesenheit von *Tetrahydrocarvon* in dem Reduktionsprodukt nachgewiesen, dessen Bildung nicht auffallend ist, denn wenn sich vorhandenes Oxim während der Reduktion hydrolytisch spaltet, so muß — gemäß den früher mitgeteilten Versuchen (a. a. O.) — die Entstehung von Tetrahydrocarvon bei dem Prozeß erwartet werden.

Die zweite unter 11 mm innerhalb 127—140° siedende Fraktion (bei höherer Temperatur trat Zersetzung ein) besaß basischen Charakter. Mit überschüssiger konz. Salzsäure versetzt, erstarrte sie zu einem Chlorhydrat, das nach dem Reinigen bei 207° schmelzende glänzende Blättchen bildete.

Die aus dem Chlorhydrat wieder in Freiheit gesetzte Base siedete bei 240° und zeigte den Charakter einer *aromatischen Base* (Diazotierbarkeit). Es unterliegt keinem Zweifel, daß man es mit *Carvacrylamin* zu tun hat.[1])

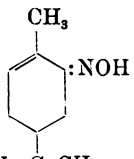
Die Entstehung dieser Base ist wohl nur so zu er-

[1]) Vgl. diese Annalen **279**, 374 (1894).

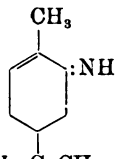
Digitized by Google

klären, daß die — wie schon bemerkt — sehr energisch verlaufende Reduktionsreaktion *an der Oximgruppe* ansetzt. Auf der einen Seite erfolgt dabei Hydrolyse, unter Bildung von Ammoniak und hydriertem Carvon, auf der anderen Seite wird das Oxim unter Sauerstoffentziehung zu einer Iminbase reduziert, die sich ganz analog zu Carvacrylamin umlagert, wie man Carvacrol aus Carvon sich bilden sieht.

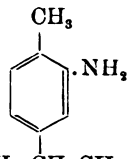
Folgende Formeln verdeutlichen den Prozeß:



Carvoxim



Zwischenprodukt



Carvacrylamin

Den für unseren Zweck all zu lebhaften Reaktionsverlauf, der bei der Anwendung des Paalschen Verfahrens einsetzt, galt es nun zu mäßigen. Das zeigte sich durchführbar, wenn als Katalysator statt nach Paal bereitetes kolloidales Palladium Chlorpalladium und Gummiarabikum (Methode Skita) benutzt wurde.

Bei Anwendung des Skitaschen Reagens verläuft in diesem Fall die Reaktion langsamer und läßt sich leicht in die gewünschten Bahnen lenken, wenn man den zu reduzierenden Carvoximlösungen die richtige Verdünnung gibt. Arbeitet man nämlich mit konz. methylalkoholischen Lösungen bei Gegenwart von nur wenig Wasser und beschränkt die Wasserstoffzufuhr nicht, so bildet sich (wie bei dem erstbeschriebenen Verfahren) viel Ammoniak und Tetrahydrocarvon (bzw. Tetrahydrocarvoxim). Wählt man aber bestimmte Versuchsbedingungen (verdünnte wäßrig-alkoholische Lösungen), so bleibt die Reduktion von selbst auf halbem Wege stehen, bzw. *verlangsamt* sich sehr stark, sobald etwa 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen ist. Unterbricht man sie dann, so findet man in den Reaktionsprodukten nunmehr das erst

Digitized by Google

erwähnte niedrig schmelzende *Oxim* vor. Zweckmäßig ist es natürlich, die aufgenommene Wasserstoffmenge zu messen und den Versuch abzubrechen, wenn 1 Mol. Wasserstoff absorbiert ist.

Mit Umgehung der Beschreibung sehr vieler Einzelversuche, die angestellt werden mußten, um dies Resultat zu erreichen, seien lediglich die Versuchsbedingungen hier angegeben, die gut und dabei doch schnell zum Ziele führten.

Das anzuwendende Carvoxim muß in ganz reinem und frisch umkrystallisiertem Zustand zur Verwendung kommen. Die Reduktion wird etwa in folgender Weise eingeleitet.

0,1 g Palladiumchlorid wird fein zerrieben und mit 15 ccm Wasser in der Kälte digeriert. Die entstandene (von nicht gelösten Anteilen abgegossene) Lösung wird mit 4 ccm einprozentiger Gummiarabikum-Lösung in ein mit Wasserstoff gefülltes Schüttelgefäß gebracht. Es werden sofort 50—60 ccm Wasserstoff — unter Entstehung der schwarzen kolloidalen Palladiumlösung — absorbiert. Ohne diese Lösung vorher weiter mit Wasserstoff zu schütteln werden alsbald 10 g Carvoxim, gelöst in 200 ccm Methylalkohol, in das Schüttelgefäß gefüllt. Bei starkem Schütteln wurde bei einem Versuch in 1 Stunde 35 Min. die für Lösung einer Äthylenbindung nötige Menge Wasserstoff aufgenommen. Nun wird der Versuch abgebrochen und nach Hinzufügen von 50 ccm Wasser zu der Flüssigkeit wird die Hauptmenge des Methylalkohols abdestilliert. Der Rückstand erstarrt nach Hinzugabe von Eis und beim Reiben. Die abgesaugten Krystalle erhält man beim Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol in schönen durchsichtigen Prismen, die aber nicht glatt schmelzen. Der Schmelzpunkt der Krystalle, den man anfangs zwischen 62 bis 65° findet, läßt sich durch wiederholtes Umkrystallisieren auf 66—67° erhöhen.

Dieser Schmelzpunkt stimmt mit keinem der be-

Digitized by Google

kannten Oxime eines Ketons $C_{10}H_{16}O$ der Carvonreihe überein, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Dihydrocarvoxim (aktiv)	88—89°
(inaktiv)	115—116°
Carvenonoxim	91°
Carvotanacetonoxim (aktiv) . . .	75—76°
(inaktiv) . . .	92—93°
Neues Oxim (aktiv)	66—67°

Um die Natur des dem Oxim vom Schmelzp. 66 bis 67° zugrunde liegenden Ketons zu ermitteln, wurde das Oxim durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und das gewonnene Keton in das *Semicarbazon* verwandelt. Das aus Methylalkohol umkrystallisierte Präparat hatte den Schmelzp. 173°, was mit dem des Semicarbazons aus aktivem Carvotanaceton übereinstimmt, dessen charakteristisches Verhalten[1]) (Dimorphismus) es auch aufwies.

Das aus dem Semicarbazon regenerierte *freie Keton* zeigte folgendes Verhalten:

Siedep. 229,5°, $d_{20} = 0{,}9376$, $n_D = 1{,}4813$, $M = 46{,}13$.

Das stimmt mit den für Carvotanaceton gefundenen Werten.[1])

Wurde das so gewonnene Keton nun wieder oximiert, so erhielt man *nicht das bei* 66—67° *schmelzende Oxim zurück*, sondern ein Oxim vom Schmelzp. 75—76°, was dem Schmelzpunkt des bekannten *aktiven Carvotanacetoxims* also entspricht. Die Analyse des Oxims ergab:

0,1165 g gaben 0,3078 CO_2 und 0,1097 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}NOH$	Gef.
C	71,79	72,06
H	10,26	10,54

All diese Beobachtungen führten zunächst zu der Annahme, daß das bei 66—67° schmelzende Oxim als eine neue stereoisomere Modifikation des Carvotanacetonoxims zu betrachten sei, das wohl bei Reduktion von Carvoxim, nicht aber unter den üblichen Bedingungen

[1]) Diese Annalen **336**, 39 (1904).

Digitized by Google

der direkten Oximierung des freien Ketons erhältlich sei. Diese Annahme fand darin ihre Stütze, daß derartige Erscheinungen tatsächlich bei anderen Verbindungen schon beobachtet worden waren[1]) und ferner darin, daß es scheinbar gelang, ein neues *inaktives* Carvotanacetoxim herzustellen. Wenn man nämlich Krystalle des aus *rechts-* und aus *links*-Carvoxim durch Reduktion hergestellten, bei 66—67° schmelzenden Präparats zu gleichen Teilen in Lösung vermischte, so resultierte ein bei 87—88° schmelzendes Produkt, während das bekannte i-Carvotanacetoxim bei 92—93° schmilzt.

Eine eingehendere Untersuchung der Verhältnisse führte aber zu dem Resultat, daß die ursprüngliche Interpretation der Tatsachen eine irrtümliche war und daß man es in den schön ausgebildeten, bei 66—67° schmelzenden Krystallen mit *Mischkrystallen* aus Carvotanacetoxim mit Carvoxim zu tun hat.

Den ersten Anhalt für die Richtigkeit dieser letzteren Erklärung gaben die Analysen der bei 66—67° schmelzenden Substanz, die gegenüber dem Oxim $C_{10}H_{16}NOH$ immer einen etwas zu geringen Wasserstoffgehalt aufwiesen, z. B.:

I. 0,1811 g gaben 0,4793 CO_2 und 0,1615 H_2O.
II. 0,1743 g „ 0,4580 CO_2 „ 0,1572 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}NOH$	Gef. I	Gef. II
C	71,79	72,17	71,66
H	10,26	9,98	10,09

Ferner ließ sich nachweisen, daß das eben erwähnte, bei 87—88° schmelzende racemische Gemisch (aus rechts- und links-Krystallen vom Schmelzp. 66—67°) bei fortgesetztem Umkrystallisieren seinen Schmelzpunkt erhöhte, und endlich gelang es, die wohl charakterisierten, bei 66—67° schmelzenden Krystalle auch durch Vermischen von Carvotanacetoxim, Schmelzp. 75—76°, mit Carvoxim,

[1]) Siehe diese Annalen **389**, 186 (1912) und das im folgenden Kapitel Mitgeteilte.

Digitized by Google

Schmelzp. 72°, zu synthetisieren, zu welchem Zweck man am besten 3 Gew.-Tle. Carvotanacetoxim mit 1 Gew.-Tl. Carvoxim mischt und dann fraktioniert aus Methylalkohol umkrystallisiert. In der Literatur wurde dann gefunden, daß schon C. Harries[1]) aus einem solchen Gemisch eine Substanz vom Schmelzp. 62° erhalten und auf die Schwierigkeit hingewiesen hat, Carvotanaceton und Carvon durch fraktionierte Krystallisation ihrer Verbindungen zu trennen.

Da das Vorkommen so gut ausgebildeter, das Vorhandensein einer einheitlichen Substanz vortäuschender Mischkrystalle zu erheblichen Irrtümern Anlaß geben kann, seien noch einige Beobachtungen über die Eigenschaften der Krystalle im Vergleich mit denen der Komponenten mitgeteilt.

Krystallmessungen hat Hr. Dr. Rose im hiesigen Mineralogischen Institut auszuführen die Güte gehabt, worüber an dieser Stelle nur folgendes mitgeteilt sei.

Die *Mischkrystalle* sind *monoklin* (hemimorph). Sie stimmen in ihrem Habitus überein, sei es, daß sie durch Reduktion des Carvoxims oder durch Mischung von Carvoxim mit Carvotanacetoxim bereitet wurden. Auch das *Carvoxim* krystallisiert nach früheren Messungen von Th. Liebisch monoklin (hemimorph). Was *Carvotanacetoxim* anbelangt, so hat sich herausgestellt, daß auch diese Verbindung monoklin (hemimorph) krystallisiert, wenn man sie aus Ligroin krystallisieren läßt. Aus Methylalkohol als Lösungsmittel erhält man aber *rhombische* Krystalle. Diese sind indes nicht haltbar, sondern verwittern ziemlich schnell. Wahrscheinlich krystallisieren sie mit dem Lösungsmittel.

Lösungen der Mischkrystalle sind rechtsdrehend (wenn man von d-Carvon ausgeht), und zwar liegen die gefundenen Werte, wie zu erwarten war, zwischen den für Carvoxim und für Carvotanacetoxim ermittelten.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1931 (1901).

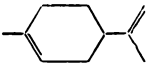
Digitized by Google

Es ist anzunehmen, daß verschiedene Arten von Mischkrystallen zwischen Carvoxim und Carvotanacetoxim zu realisieren sind. Dafür spricht schon der Umstand, daß der Schmelzpunkt der Krystalle sich erst nach mehrfachem Umkrystallisieren auf den angegebenen Punkt einstellt. Aber die Krystalle vom Schmelzpunkt 66—67° scheinen besonders stabil zu sein, denn die Bemühungen daraus durch weiteres Umkrystallisieren das bei 75° schmelzende Carvotanacetonoxim zu erhalten, führten nicht zum Ziel. Daß bei dem Zerlegen der Mischkrystalle mit Säuren so gut wie carvonfreies Carvotanaceton entsteht, das nun beim Oximieren sofort das bei 75° schmelzende Oxim liefert, erklärt sich einfach daraus, daß der größte Teil des bei der Hydrolyse des gemischten Oxims entstehenden Carvons durch die Mineralsäure in Carvacrol übergeführt, das Carvon auf diese Weise also dem Ketongemisch entzogen wird.

Reduziert man die Mischkrystalle nach Skita, so kommt man nicht etwa glatt zum Carvotanacetonoxim vom Schmelzp. 75° und dann weiter zum Tetrahydrocarvoxim, sondern es tritt Ammoniak auf, freies Keton und unglatt schmelzendes Oxim. Dies Verhalten der Mischkrystalle erklärt sich aus der weiter oben schon mitgeteilten Tatsache, daß auch reines Carvotanacetonoxim von Palladiumwasserstoff nicht nur unter Lösung der Kohlenstoffdoppelbindung angegriffen wird, sondern daß bei der Reduktion alsbald Ammoniak auftritt und flüssige Produkte, während ein Teil des Oxims unangegriffen bleibt. Ganz im Gegensatz zum Dihydrocarvoxim, das unter denselben Bedingungen sich leicht zu Tetrahydrocarvoxim reduzierbar erweist, ohne daß störende Nebenprodukte auftreten.

Bei alldem bleibt am auffallendsten immer die Tatsache, daß aus verschiedenen Quellen stammender Wasserstoff dasselbe Molekül an so verschiedenen Stellen angreift, daß also sogenannter nascierender Wasserstoff in dem Kohlenstoffskelett

Digitized by Google



(das dem Carvon und seinen Abkömmlingen zugrunde liegt) *ausschließlich* die *intra*cyclische Doppelbindung zu lösen vermag, während Palladiumwasserstoff in erster Linie die *extra*cyclische Doppelbindung aufsprengt. Vielleicht darf man letztere Erscheinung auf intermediäre Entstehung von Palladiumverbindungen des kohlenstoffhaltigen Moleküls zurückführen.

Es ist bei dieser Gelegenheit übrigens versucht worden, ob es nicht möglich sei, auch mit Hilfe der gewöhnlichen Reduktionsmethoden an Carvoxim Wasserstoff so anzulagern, daß man, sei es zum Dihydrocarvoxim oder zum Carvotanacetonoxim käme. Alle nach dieser Richtung angestellten Versuche sind bisher aber resultatlos verlaufen. Carvoxim wurde teils in alkoholischer, teils in feuchter ätherischer Lösung mit Natrium oder mit Calcium unter verschiedenen Bedingungen reduziert, ohne daß der Zweck erreicht werden konnte. Das Oxim wurde sogleich bis zum Dihydrocarvylamin reduziert, zum Teil auch hydrolysiert, nie aber konnte in dem Reaktionsprodukt ein anderes Oxim als unangegriffenes Carvoxim aufgefunden werden.

Was den Unterschied betrifft, der sich bei der Reduktion herausstellt, je nachdem man nach Paal oder nach Skita reduziert, so ist dem erst schon Gesagten noch folgendes hinzuzufügen.

Auch bei Anwendung des Paalschen Katalysators kann man, vom Carvoxim ausgehend, zu den bei 66° schmelzenden Mischkrystallen kommen, wenn man die Wasserstoffzufuhr unterbricht, sobald etwa 1 Mol. Wasserstoff absorbiert ist. Das Oxim ist aber weniger leicht herauszuarbeiten, weil beim Reduzieren nach Paal sich in diesem Fall stets eine größere Menge *basischer* Nebenprodukte (Carvacrylamin) bildet, als bei Anwendung des Verfahrens nach Skita. Daß sich das so verhält, wurde außerdem durch einen besonderen Versuch festgestellt,

Digitized by Google

bei dem je 7,5 g *Carvoxim* einmal nach Paal, das andere Mal nach Skita unter entsprechenden Bedingungen reduziert und die dabei entstandenen Mengen *Carvacrylamin* annähernd bestimmt wurden, was infolge der großen Schwerlöslichkeit des Carvacrylaminchlorhydrats in konz. Salzsäure unschwer möglich ist. Bei der angegebenen Grammzahl Carvoxim konnten nun bei Anwendung des Paalschen Verfahrens 2,5 g, bei Anwendung des Skitaschen Verfahrens nur 0,2 g Carvacrylaminchlorhydrat aus dem Reduktionsprodukt isoliert werden, woraus folgt, daß die Beschaffenheit des Katalysators für den Reaktionsverlauf von nicht unerheblicher Bedeutung ist. Daß der Gang der Reaktion auch von der Konzentration der Lösungen bis zu gewissem Grad abhängig ist, wurde schon mehrfach hervorgehoben.

Was schließlich die partielle Reduktion von *freiem Carvon* anbelangt, so ist die Versuchsanordnung von Vavon, die eine verhältnismäßig sehr große Menge freien Platinmetalls erfordert (12 g auf 60 g Carvon) nicht wiederholt worden. Reduziert man Carvon nach Paal oder nach Skita so, daß man die Operation unterbricht, wenn 1 Mol. Wasserstoff absorbiert ist, so findet sich im Reaktionsprodukt ein nicht leicht zu trennendes Ketongemisch vor. Bemerkenswert ist übrigens, daß dabei auch immer *Carvacrol* auftritt.[1])

2. Reduktion des Eucarvoxims.

[Mitbearbeitet von *Rudolf Klein.*]

a) *Tetrahydroeucarvon*, $C_{10}H_{18}O$, *und neues Tetrahydroeucarvoxim*, $C_{10}H_{18}NOH$, Schmelzp. 56—57°.

Wenn man reines, bei 106° schmelzendes Eucarvoxim mit freiem Wasserstoff reduziert, so hängt es, ebenso wie beim Carvoxim, von den Versuchsbedingungen ab, was für Endprodukte man erhält.

[1]) Selbstverständlich wurde das angewandte Carvon vor dem Versuch sorgfältig von einem Carvacrolgehalt befreit.

Digitized by Google

Im allgemeinen kann man sagen, daß auch in diesem Fall die Reduktion bei Anwendung konz. methylalkoholischer Lösungen des Oxims schneller und weitergehend verläuft als bei Anwendung verdünnter. Löst man z. B. 5 g Eucarvoxim in 50—60 ccm Methylalkohol bei Anwesenheit von 0,05—0,1 g colloidalem Palladium (Paal) und 10 ccm Wasser, so erfolgt die Wasserstoffaufnahme anfangs sehr schnell und nach einigen Stunden ist die theoretisch für Bildung von Tetrahydroeucarvoxim berechnete Wasserstoffmenge annähernd aufgenommen.[1]) Es bildet sich etwas Ammoniak und Base, aber nicht in dem Maße, wie bei der Anwendung von Carvoxim. Das Hauptprodukt der Reduktion stellt *Tetrahydroeucarvoxim in einer bis dahin nicht bekannten krystallisierten Modifikation vor.* Da diese Verbindung gegen Wärme empfindlich ist und beim Überschmelzen die Krystallisationsfähigkeit leicht einbüßt, ist es, um die Verbindung aus dem Reaktionsprodukt herauszuarbeiten, ratsam, die Hauptmenge des überschüssigen Alkohols durch Destillation unter vermindertem Druck zu entfernen, mit Wasser zu verdünnen und dann auszuäthern. Nach dem Verdunsten des Äthers erstarrt der Rückstand dann zu einer Krystallmasse, die von öligen Bestandteilen abgesaugt wird. Nach dem Umkrystallisieren aus wäßrigem Methylalkohol erhält man leicht wollige Nadeln, die bei 56—57° schmelzen. Das Präparat ist schwer verbrennlich, die Analyse läßt aber keinen Zweifel darüber, daß *Tetrahydroeucarvoxim* vorliegt.

0,2098 g gaben 0,5449 CO_2 und 0,2077 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{18}NOH$	Gef.
C	70,94	70,83
H	11,32	11,08

[1]) Trotzdem tut man gut, das Schütteln mit Wasserstoff noch einige Tage fortzusetzen, da sich die zweite Doppelbindung im Eucarvoxim nur schwer völlig absättigt und das Tetrahydroeucarvoxim sich aus einem Gemisch, das noch ungesättigte Oximanteile enthält, nicht gut herausarbeiten läßt.

Digitized by Google

Aus dem Oxim wurde das Keton durch Erwärmen mit Schwefelsäure regeneriert und dann an Semicarbazid gebunden. Das *Semicarbazon*, das so erhalten wurde, ließ sich durch Krystallisation in die beiden früher beschriebenen charakteristischen Modifikationen[1]) vom Schmelzp. 200—201° und 161—163° zerlegen. Das aus dem Semicarbazon zurückgewonnene *Tetrahydroeucarvon* zeigte folgende Eigenschaften:

Siedep. 207°, $d_{20} = 0{,}906$, $n_D = 1{,}4553$.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O$	Gef.
M	46,22	46,15

Die angegebenen Konstanten stimmen gut mit denen überein, die neulich für ein bei der direkten Reduktion von Eucarvon erhaltenes Tetrahydroeucarvon ermittelt wurden[2]), nämlich Siedep. 208°, $d_{20} = 0{,}9065$, $n_D = 1{,}4554$, M = 46,13.

Bisher ist es nicht gelungen, beim Oximieren des regenerierten reinen Tetrahydroeucarvons das krystallisierte, bei 56—57° schmelzende Oxim zurückzuerhalten, es entstand dabei immer nur ein öliges Oxim. Man hat wohl also die Existenz zweier stereoisomerer Modifikationen anzunehmen, wie sie in ähnlichen Fällen auch beobachtet sind (s. o.).

Im Gegensatz zu den Erfahrungen von v. Baeyer[3]), der angibt, daß Tetrahydroeucarvon von Amylnitrit und Salzsäure nicht angegriffen wird, zeigte sich, daß das reine Keton leicht eine gut krystallisierte *Nitrosoverbindung* liefert.

1 g Tetrahydroeucarvon wurde mit 0,8 g Amylnitrit und nach und nach mit fünf Tropfen konz. Chlorwasser-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2072 (1898); diese Annalen **339**, 108 (1905); **381**, 68 (1911).

[2]) Diese Annalen **381**, 68 (1911). Die älteren Angaben über die physikalischen Eigenschaften [ebenda **339**, 108 (1905)] des Tetrahydroeucarvons, für deren Bestimmung ein noch nicht ganz reines Präparat vorlag, bedürfen also der Korrektur.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2072 (1898).

Digitized by Google

stoffsäure versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich bald grün und erstarrt beim Stehen in der Kälte bald zu farblosen Krystallen, die abgesaugt und aus verdünntem Aceton umkrystallisiert wurden. Ausbeute 93 Proz. der theoretischen.

Das in Alkohol schwer lösliche Produkt[1]) schmilzt bei nicht zu langsamem Erhitzen bei 104—105° unter Zersetzung.

0,1968 g gaben 0,4723 CO_2 und 0,1653 H_2O.
0,1949 g „ 13,2 ccm Stickgas bei 19° u. 747 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{17}ONO$	Gef.	
C	65,39	65,45	—
H	9,34	9,40	—
N	7,63	—	7,78

Das aus dem bei 56—57° schmelzenden Tetrahydroeucarvonoxim regenerierte Keton wurde mit Natrium in alkoholischer Lösung zum *Tetrahydroeucarveol* reduziert und aus dem so gewonnenen Alkohol das *Phenylurethan* dargestellt, dessen Schmelzpunkt bei 76° gefunden wurde.

Auf der anderen Seite wurde Dihydroeucarveol, das durch Reduktion von Eucarvon mit Natrium in alkoholischer Lösung dargestellt war, mit Palladiumwasserstoff (nach Paal) zu Tetrahydroeucarveol reduziert. Die durch Permanganat von allen ungesättigten Anteilen befreite Verbindung zeigte folgende physikalische Eigenschaften:

Siedep. 216°, $d_{24} = 0{,}9096$, $n_D = 1{,}4639$.

	Ber. für $C_{10}H_{19}OH$	Gef.
M	47,55	47,37

Das aus diesem Präparat hergestellte Phenylurethan schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 74—75° und gab mit dem auf anderem Wege hergestellten keine Schmelzpunktsdepression. Die Präparate sind also identisch.

[1]) In kleiner Menge wurde das Auftreten einer leichter löslichen und niedriger schmelzenden (etwa 82°) Substanz beobachtet, die wahrscheinlich eine andere Modifikation des Nitrits vorstellt.

Digitized by Google

b) Neues (*β*)-*Dihydroeucarvoxim*, Schmelzp. 122—123°, und neues (*β*)-*Dihydroeucarvon*.

Wie oben schon angedeutet wurde, ist der Unterschied in der Leichtigkeit, mit der die beiden Äthylenbindungen im *Eucarvoxim* sich gegen Wasserstoff absättigen, ein sehr merklicher. Man kann sich daher in diesem Fall (besser wie für Reduktion des Carvoxims, s. oben) mit Vorteil des Paalschen Katalysators bedienen, um eine partielle Reduktion zu erzielen. Z. B. gelangt man gut zum *Dihydroeucarvoxim*, wenn man folgende Versuchsanordnung wählt.

15 g Eucarvoxim, Schmelzp. 106°, werden mit 0,02 g colloidalem Palladium (gelöst in 4—5 ccm Wasser) und 210 ccm Methylalkohol in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die Reduktion zu Dihydroeucarvoxim ist in 30—40 Minuten beendet. Die Verarbeitung des Produktes erfolgt wie erst angegeben. Die Ausbeute an dem leicht erstarrenden rohen Reaktionsprodukt beträgt 13—14 g.

Das *β-Dihydroeucarvoxim* krystallisiert aus Alkohol in Blättchen, die bei 122—123° schmelzen und ist in Alkohol wesentlich schwerer löslich als das bei 56° schmelzende Tetrahydroeucarvoxim.

0,1962 g gaben 0,5162 CO_2 und 0,1775 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}NOH$	Gef.
C	71,79	71,76
H	10,26	10,12

Aus dem bei 122—123° schmelzenden Oxim wurde das Keton in Freiheit gesetzt und dann an Semicarbazid gebunden. Das *Semicarbazon* ist nicht ganz einheitlich. Es besteht in der Hauptmenge aus einem bei 195—197°, bei schnellem Erhitzen bei 202°, schmelzenden Produkt. Daneben findet sich ein löslicherer, bei etwa 163—165° schmelzender geringer Anteil, der dem Rohprodukt durch Digestion mit wenig Essigester entzogen und durch Krystallisation weiter gereinigt wurde.

Digitized by Google

Das aus dem Semicarbazon durch Erwärmen mit Schwefelsäure regenerierte Keton $C_{10}H_{16}O$ hatte folgende Eigenschaften: Gelbliche Flüssigkeit.

Siedep. 213—214°, $d_{21} = 0{,}9325$, $n_D = 1{,}4790$.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O$	Gef.
M	45,82	46,22

0,1633 g gaben 0,4733 CO_2 und 0,1560 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O$	Gef.
C	78,88	79,05
H	10,60	10,69

Beim Oximieren konnte aus diesem Präparat leicht das hoch (122—123°) schmelzende, erst beschriebene Oxim zurückgewonnen werden.

Von den bisher erhaltenen „Dihydroeucarvon"-Präparaten weicht das aus dem festen Oxim gewonnene ganz wesentlich ab. Die Verbindungen sollen daher von jetzt ab als α- und β-Dihydroeucarvon unterschieden werden.

Baeyer[1]) erhielt α-Dihydroeucarvon aus Dihydroeucarveol, das durch Reduktion von Eucarvon mit Natrium in alkoholischer Lösung dargestellt war. Er gibt als Kennzeichen für das Keton an: Siedep. 86—88° unter 14 mm. *Oxim ölig. Semicarbazon* Schmelzp. 189—191°. *Nitrosoderivat* Schmelzp. 119—120° bzw. 121—124°.

Klages und Kraith[2]) fanden für ein nach Baeyers Vorschrift dargestelltes Präparat:

Siedep. 86—87° unter 16 mm, 200—201° unter gew. Druck. $d_{20} = 0{,}927$, $n_D = 1{,}46978$.

Brühl[3]) fand an einem über das Semicarbazon gereinigten Präparat v. Baeyers:

Siedep.$_{29}$ 96,5°, $d_{20} = 0{,}9222$, $n_D = 1{,}4674$, $M = 45{,}72$.

Ich konnte später zeigen[4]), daß bei dem von Baeyer eingeschlagenen Reduktionsverfahren aus Eucarvon neben

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 1922 (1894); **28**, 646 (1895).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2563 (1899).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1225 (1899).
[4]) Diese Annalen **339**, 107 (1905).

Digitized by Google

ungesättigtem Dihydroeucarveol zu etwa 17 Proz. auch gesättigte Tetrahydroverbindung entsteht.

Um einen direkten Vergleich zu ermöglichen, wurde nach dem Verfahren von Baeyer durch Reduktion von Eucarvon mit Natrium *α-Dihydroeucarveol* bereitet. Das Präparat siedete bei 210—211° und gab ein *Phenylurethan* vom Schmelzp. 61—63°. Der Alkohol wurde darauf zum α-Dihydroeucarvon oxydiert, dieses in das *Semicarbazon* verwandelt und letzteres durch Krystallisation in ein Präparat von möglichst einheitlicher Beschaffenheit übergeführt. Das so erhaltene Semicarbazon schmolz bei 189—191° und gab mit dem Semicarbazon des β-Dihydroeucarvons aus dem bei 122—123° schmelzenden Oxim eine deutliche Schmelzpunktsdepression.

Das aus dem bei 189—191° schmelzenden Semicarbazon regenerierte *α-Dihydroeucarvon* wies folgende Eigenschaften auf:

Siedep. 205°, farblos, $d_{19} = 0{,}9215$, $n_D = 1{,}4660$, $M = 45{,}68$.

0,2031 g gaben 0,5879 CO_2 und 0,1961 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O$	Gef.
C	78,88	78,94
H	10,60	10,80

Bei der Behandlung mit Amylnitrit und Salzsäure gab dies Präparat leicht das von Baeyer beschriebene *Nitrosoprodukt.*

Aus dem neuen *β-Dihydroeucarvon* (aus krystallisiertem Oxim) konnte dagegen die *Nitrosoverbindung nicht erhalten werden*, wohl aber gelang es daraus ein *Nitrosochlorid* abzuscheiden. Die Verbindung scheidet sich, wenn man in bekannter Weise eine Eisessiglösung des Ketons mit Amylnitrit und Salzsäure umsetzt, in weißen Krystallen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Aceton bei 95° zu einer blauen Masse schmelzen.

0,1601 g gaben 0,1051 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O.NOCl$	Gef.
Cl	16,30	16,24

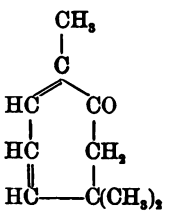
Nach diesen Feststellungen kann es keinem Zweifel

Digitized by Google

mehr unterliegen, daß *die beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen Dihydroeucarvone verschieden voneinander sind.* Das früher schon bekannte wird daher, wie oben schon bemerkt, von jetzt an als *α*-, das neu erhaltene als *β-Dihydroeucarvon* bezeichnet werden. Die unterscheidenden Merkmale treten übersichtlich in folgender Tabelle hervor:

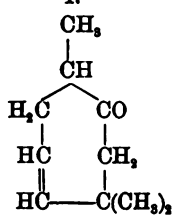
	Dihydroeucarvon	
	α	*β*
Siedepunkt	205°	213—214°
d	0,9215	0,9325
n_D	1,4660	1,4790
M (ber. 45,82)	45,68	46,22
Oxim	flüssig	Schmelzp. 122—123°
Semicarbazon, Schmelzp.	189—191°	195—197° (202°)

Den Grund für die vorliegende Verschiedenheit sieht man auch ein, wenn man von der von mir aufgestellten Eucarvonformel



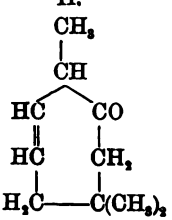
ausgeht. Bei der Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung wird, wie ich früher gezeigt habe[1]), die Bildung eines der beiden Ketone:

I.



oder

II.

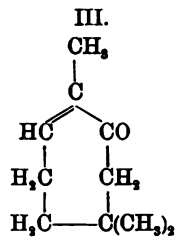


[1]) Diese Annalen 339, 94 (1905).

Digitized by Google

zu erwarten sein, jedenfalls aber die konjugiert zum Carbonyl liegende Äthylenbindung verschwinden. Wird dagegen im Eucarvoxim durch freien Wasserstoff die der Oximgruppe benachbart liegende Äthylenbindung, wie es nunmehr beim Carvoxim nachgewiesen ist, schwerer reduziert als die andere, so wird ein Dihydroeucarvon der Formel III

III.



resultieren.

Daß nun dem aus dem bei 122—123° schmelzenden Oxim bereiteten *β-Dihydroeucarvon* wirklich letztere Formel III zukommt, ist durch folgende Versuche schon so gut wie sicher erwiesen.

Wird das Keton der Oxydation mit Chromsäure unterworfen, so erhält man in guter Ausbeute eine zweibasische, in Wasser und anderen Lösungsmitteln sehr lösliche und daher schwer zu reinigende, gegen 80° schmelzende Säure, deren Silbersalz zur Analyse kam.

0,1678 g gaben 0,0930 Ag.
0,2012 g „ 0,1807 CO_2, 0,0582 H_2O und 0,1115 Ag.

	Ber. für $C_8H_{12}O_4Ag_2$	Gef.	
C	24,74	—	24,49
H	3,12	—	3,22
Ag	55,64	55,42	55,42

Daß die Säure $C_8H_{14}O_4$ eine *Dimethyladipinsäure* vorstellt, zeigte das Verhalten ihres Kalksalzes, das mit Natronkalk gemischt und im Wasserstoffstrom der trocknen Zersetzung unterworfen ein Keton $C_7H_{12}O$ lieferte, dessen Semicarbazon bei 182—183° schmolz und bei der Analyse folgende Werte gab:

Digitized by Google

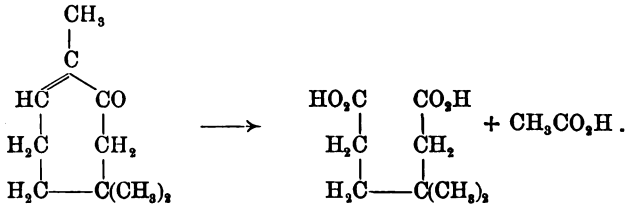
0,1274 g gaben 0,2656 CO_2 und 0,1027 H_2O.

Ber. für $C_7H_{12}N.NHCONH_2$		Gef.
C	56,75	56,86
H	8,94	9,02

Mit Benzaldehyd kondensierte sich dies Dimethylcyclopentanon leicht zu einer in gelben Nadeln krystallisierenden, bei 139° schmelzenden *Dibenzylidenverbindung.*

Die angegebenen Eigenschaften stimmen mit denen des *β,β-Dimethylcyclopentanons* und der zugehörigen *β,β-Dimethyladipinsäure* überein, die früher als Abbauprodukte des Trimethyl-(1,3,3)-cyclohexanons-(5) von Wallach und Scheunert[1]) erhalten wurden.

Mit der Entstehung dieser Verbindungen ist aber die Konstitution des neuen *β*-Dihydroeucarvons festgestellt, denn nur die unter III aufgeführte Verbindung kann bei der Oxydation unter Entstehung von *β,β*-Dimethyladipinsäure zerfallen. Obige Formel erklärt völlig befriedigend den Vorgang, wie ein Blick auf das folgende Schema zeigt:



Auch das Verhalten des *β*-Dihydroeucarvons gegen salpetrige Säure und gegen Nitrosylchlorid findet bei Annahme dieser Formel seine Erklärung, ebenso wie das für die Molekularrefraktion gefundene Inkrement. Die Untersuchung der neu erhaltenen Verbindungen wird fortgesetzt.

II. Beobachtungen über die Dicarvelone und Dieucarvelone.

[Mitbearbeitet von *Alfred Erben.*]

Wenn man *Carvon* oder wenn man *Eucarvon* in alkalischer Flüssigkeit (Zink und Natronlauge) reduziert,

[1]) Diese Annalen **324**, 109 (1902).

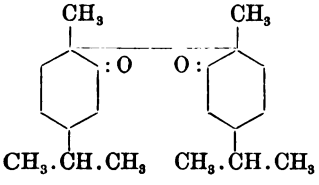
Digitized by Google

entstehen, wie schon vor langer Zeit gezeigt wurde[1]), in reichlicher Menge Produkte, die als *Diketone* erkannt wurden und die in verschiedenen isomeren Modifikationen dargestellt sind. Bezüglich der Konstitution und der gegenseitigen Beziehungen dieser Verbindungen herrschen nun noch Unklarheiten, die durch die nachstehenden Versuche aufgehellt werden sollten, was, wenigstens nach einigen Richtungen, auch gelungen ist.

α-Dicarvelon und *Tetrahydro-α-dicarvelon.*

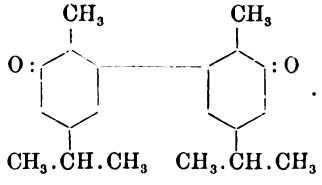
Vor kurzem[2]) ist schon darüber berichtet worden, daß sich *α-Dicarvelon*, $C_{20}H_{30}O_2$, das bei 148—149° schmilzt und als direktes Reduktionsprodukt des aktiven Carvons leicht erhalten werden kann, nach Paal zu einem gesättigten *Tetrahydro-α-dicarvelon*, $C_{20}H_{34}O_2$, vom Schmelzp. 129—130° reduzieren läßt. Die Anlagerung von Wasserstoff an das ungesättigte Diketon gelingt übrigens mindestens ebensogut, wenn man die in reinem Aceton und etwas Wasser gelöste Substanz nach dem Verfahren von Skita reduziert. Was die Konstitution der gesättigten Verbindung betrifft, so hat man zwischen zwei Formeln zu entscheiden, nämlich zwischen:

I.



und

II.



Bei der Oxydation mit Chromsäure sollte I. eine Oxysäure und II. eine Ketosäure von gleichem Kohlenstoffgehalt als erstes Oxydationsprodukt liefern. 10 g Tetrahydro-α-dicarvelon (Schmelzp. 129—130°) wurden unter schwachem Erwärmen in 15 g Eisessig gelöst, tropfenweise eine Auflösung von 12 g Chromtrioxyd in

[1]) Diese Annalen **305**, 223 (1899).

[2]) Diese Annalen **381**, 68 (1911).

Digitized by Google

Essigsäure (10 g Eisessig + 10 g Wasser) hinzugefügt und bis zum vollständigen Verbrauch der Chromsäure weiter erwärmt. Nach beendeter Reaktion wurde das Produkt in verdünnte Schwefelsäure gegossen (30 g + 50 g H_2O), die Essigsäure durch Wasserdampf möglichst abgeblasen und der erkaltete Kolbenrückstand mit Äther extrahiert. Durch Einleiten von Ammoniakgas in die getrocknete ätherische Lösung ließ sich ein Ammoniaksalz fällen, das aber durch Anwesenheit von Chrom grünlich gefärbt war. Diese Beimengung von Chrom zu entfernen erwies sich als ziemlich schwierig. Die Säure wurde aus dem Ammoniaksalz durch Schwefelsäure wieder in Freiheit gesetzt, mit Äther aufgenommen, abermals das Salz durch Einleiten von Ammoniak ausgefällt und diese Operation so oft wiederholt, bis das Salz ziemlich farblos ausfiel. Dann wurde daraus durch Umsetzung mit Silbernitrat das Silbersalz hergestellt und analysiert.

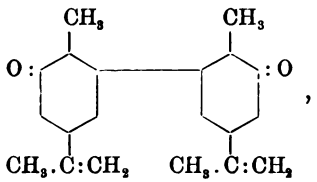
I. 0,1384 g gaben 0,2058 CO_2 und 0,0723 H_2O.
II. 0,1535 g „ 0,2265 CO_2 „ 0,0786 H_2O.
III. 0,0889 g „ 0,1324 CO_2 „ 0,0462 H_2O.
IV. 0,1535 g „ 0,0566 Ag.
V. 0,1176 g „ 0,0428 Ag.
VI. 0,1192 g „ 0,0434 Ag.

	Ber. für $C_{20}H_{32}O_6Ag_2$	Gef. I	II	III	IV	V	VI
C	41,09	40,56	40,25	40,62	—	—	—
H	5,52	5,85	5,73	5,81	—	—	—
Ag	36,96	—	—	—	36,9	36,4	36,4

Ob hier eine Oxy- oder eine Ketosäure vorliegt, kann man aus den Analysenzahlen nicht entscheiden. Beim Schütteln der Säure mit Hypobromit ließ sich aber die Bildung von Bromoform deutlich wahrnehmen. Leider reichte die nach den verlustreichen Operationen verbliebene Säuremenge nicht mehr aus, um die als Abbauprodukt zu erwartende Dicarbonsäure zu isolieren. Immerhin sprechen die angeführten Beobachtungen für obige Formel II für das α-Tetrahydrodicarvelon. Für

Digitized by Google

das Dicarvelon selbst resultiert dann die Formel:



die von vornherein als die wahrscheinlichste gelten durfte.[1])

Zwecks genauerer Charakterisierung der Verbindung sind aus dem *Tetrahydro-α-dicarvelon* noch folgende Derivate bereitet:

Das *Oxim.* Die Verbindung beginnt bei 206° zu sintern und schmilzt bei 212—214°.

Das *Glykol*, $C_{20}H_{36}(OH)_2$. 8 g Tetrahydro-α-dicarvelon wurden in 160 g absolutem Alkohol gelöst und unter den üblichen Bedingungen durch Eintragen von 16 g Natrium reduziert. Aus heißem, verdünntem Alkohol umkrystallisiert bildet die neue Verbindung farblose seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 209—210°.

I. 0,1494 g gaben 0,4226 CO_2 und 0,1700 H_2O.
II. 0,1250 g „ 0,3538 CO_2 „ 0,1414 H_2O.
III. 0,1711 g „ 0,4865 CO_2 „ 0,1906 H_2O.

	Ber. für	Gef.		
	$C_{20}H_{38}O_2$	I	II	III
C	77,34	77,15	77,19	77,24
H	12,34	12,73	12,66	12,45

Der Versuch, in dem Alkohol durch Umsetzung mit Phosphortrichlorid Hydroxyl durch Chlor zu ersetzen, führte nicht zu dem gewünschten Resultat. Es entstand dabei vielmehr eine phosphorhaltige Verbindung, vermutlich also ein Phosphorigsäureester.

Dagegen gelang es durch Behandlung des Alkohols mit Chlorzink zu einem

Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{34}$,

zu gelangen.

---

[1]) Siehe diese Annalen 305, 233 (1899).

Digitized by Google

30 g der bei 209—210° schmelzenden Verbindung $C_{20}H_{36}(OH)_2$ wurden mit 60 g Chlorzink während einer Stunde im Metallbad auf 220° erhitzt und durch die erkaltete Masse dann Wasserdampf geblasen. Der nur sehr langsam übergehende Kohlenwasserstoff wurde abgehoben, getrocknet und durch Destillation über Natrium im Vakuum gereinigt. Die unter 30 mm zwischen 190 bis 195° übergehende gelblich gefärbte Flüssigkeit kam zur Analyse.

I. 0,1576 g gaben 0,5058 CO_2 und 0,1732 H_2O.
II. 0,2098 g „ 0,6728 CO_2 „ 0,2390 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{34}$	Gef. I	Gef. II
C	87,51	87,53	87,46
H	12,49	12,30	12,74

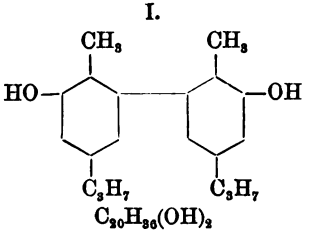
Der Kohlenwasserstoff zeigte folgende Eigenschaften:

$d_{20} = 0{,}945$, $n_D = 1{,}5172$.

	Ber. für $C_{20}H_{34}]^{=2}$	Gef.
M	84,96	89,47

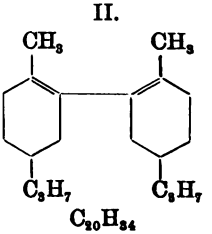
Die über den berechneten Wert stark erhöhte Molekularrefraktion deutet darauf hin, daß die beiden Äthylenbindungen in dem Kohlenwasserstoff sich in konjugierter Stellung befinden. Da dem Glykol, das dem oben formulierten Diketon entspricht, nur die Formel I zukommen kann, so folgt, daß bei der Wasserabspaltung eine Bindungsverschiebung Platz gegriffen hat und daß man es vermutlich mit dem Kohlenwasserstoff der Formel II zu tun hat:

I.



$C_{20}H_{36}(OH)_2$

II.



$C_{20}H_{34}$

Digitized by Google

β-Dicarvelon.

Diese bei 207° schmelzende Verbindung entsteht, wie seinerzeit gezeigt wurde[1]), wenn man an *α*-Dicarvelon Bromwasserstoff addiert und aus dem beiläufig bei 165° schmelzenden Bromid dann wieder mit alkoholischem Alkali Bromwasserstoff abspaltet. Der Versuch, an das *β*-Dicarvelon Wasserstoff zu addieren, verlief resultatlos. Es liegt daher nah anzunehmen, daß in der Verbindung Äthylenbindungen nicht enthalten sind, sondern daß sie dem *Caron*typus zuzuzählen ist.

γ-Dicarvelon.

Dies bei 127° schmelzende Diketon wird gemäß früher mitgeteilten Erfahrungen[2]) erhalten, wenn man *α*-Dicarvelon mit konz. Schwefelsäure behandelt.

Das früher noch nicht dargestellte *Oxim* des *γ*-Dicarvelons schmilzt bei 178—179°.

Im Gegensatz zum *β*-Dicarvelon zeigt *γ-Dicarvelon* bei Gegenwart von Palladium als Katalysator in Acetonlösung (nach dem Verfahren von Skita) große Neigung Wasserstoff zu addieren. Die entstehende vollständig gesättigte Verbindung hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{34}O_2$.

0,1790 g gaben 0,5142 CO_2 und 0,1777 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{34}O_2$	Gef.
C	78,36	78,35
H	11,19	11,11

Die Verbindung schmilzt bei 129—130° und erwies sich als völlig identisch mit dem *Tetrahydro-α-dicarvelon.* Auch in den optischen Eigenschaften ($[\alpha]_D = -67{,}34°$ in Chloroformlösung) stimmten die auf verschiedenem Wege erhaltenen Präparate überein.

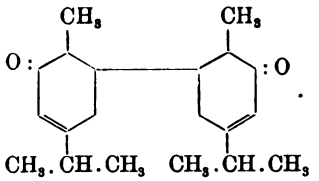
α- und *γ*-Dicarvelon unterscheiden sich also durch die Lage der Äthylenbindungen. Demnach dürfte für *γ*-Dicarvelon wohl die folgende Formel zutreffen:

---

[1]) Diese Annalen **305**, 229 (1899).

[2]) Diese Annalen **305**, 230 (1899).

Digitized by Google



Über Dieucarvelone.

Aus Eucarvon entstehen bei der Reduktion mit Zink und Natonlauge in noch viel reichlicherer Menge krystallisierte Diketone als bei Anwendung von Carvon, und zwar konnte schon früher gezeigt werden[1]), daß dabei vier verschiedene Verbindungen auftreten, deren Trennung ziemlich schwierig war. Während zur Trennung seinerzeit ein Gemisch von Chloroform und Ligroin Anwendung fand, ist jetzt mit weit besserem Erfolg Essigsäure benutzt worden, und zwar ist in folgender Weise verfahren:

100 g des auf früher angegebene Weise aus Eucarvon erhaltenen festen Reduktionsprodukts wurden unter Erwärmen in 500 ccm Eisessig gelöst und die nach 12stündigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle (I) abgesaugt. Die anfangs zwischen 174—176° schmelzende *Fraktion I* erhöhte beim Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt auf *177—178°*.

Das Filtrat von Krystallisation I wurde nun unter beständigem Umrühren langsam mit 30 ccm Wasser versetzt. Es begann bald eine Krystallisation (II), die nach etwa 6 Stunden abgesaugt wurde. Das so gewonnene Produkt schmolz zwischen 135—140°. Nach Zusatz von weiteren 30 ccm Wasser zu dem Filtrat wurde noch eine ähnlich schmelzende Partie Krystalle erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol schmolz Fraktion II bei *140—142°*. Weiterer portionenweiser Wasserzusatz fällte aus den von Fraktion I und II erhaltenen Filtraten eine nach mehrmaligem Umkrystalli-

[1]) Diese Annalen 305, 234 (1899).

Digitized by Google

sieren aus Alkohol bei *128°* schmelzende Fraktion III. Aus den letzten Filtraten konnte in nur geringer Menge ein zwischen *110—112°* schmelzendes Rrodukt (IV) isoliert werden.

Diese Resultate stimmen also ganz mit den früheren Befunden. Während aber früher für die bei 142° schmelzende Fraktion II ein für die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ zu geringer Kohlenstoffgehalt bei der Analyse gefunden war, stellte sich jetzt heraus, daß die Ursache dafür nur an der Schwerverbrennlichkeit der Substanz gelegen hat. Mischt man sie vor der Verbrennung gut mit Kupferoxyd, so erhält man für die Krystallisationsanteile I, II und III dieselben, auf obige Formel stimmende Zahlen, wie folgende Werte zeigen:

I. (Schmelzp. 177—178°): 0,1886 g gaben 0,5485 CO_2 und 0,1700 H_2O.

II. (Schmelzp. 140—142°): 0,2380 g gaben 0,6918 CO_2 und 0,2128 H_2O.

III. (Schmelzp. 128°): 0,1584 g gaben 0,4612 CO_2 und 0,1432 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{30}O_2$	Gef. I	II	III
C	79,41	79,32	79,27	79,41
H	10,01	10,09	10,01	10,01

Alle drei Produkte erweisen sich als optisch *inaktiv*. Die am leichtesten rein herauszuarbeitende, bei 177 bis 178° schmelzende Substanz, die als *α-Dieucarvelon* bezeichnet werden mag, liefert ein sehr schwer lösliches, unter Zersetzung bei 260° schmelzendes *Oxim*.

0,1532 g gaben 0,4044 CO_2 und 0,1334 H_2O.

0,1294 g „ 9,7 ccm Stickgas bei 19° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{30}(NOH)_2$	Gef.
C	72,23	72,00
H	9,71	9,74
N	8,43	8,48

Bei der Reduktion des α-Dieucarvelons in alkoholischer Lösung mit Natrium entsteht das zugehörige *Glykol*. Schmelzpunkt des aus Methylalkohol umkrystallisierten Präparats 241—242°.

Digitized by Google

I. 0,1728 g gaben 0,4930 CO_2 und 0,1680 H_2O.
II. 0,1724 g „ 0,4914 CO_2 „ 0,1712 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{34}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	78,36	77,81	77,75
H	11,19	10,88	11,11

15 g dieses Glykols wurden mit 30 g Chlorzink gemischt und im Vakuum unter Erhitzen im Metallbad überdestilliert. Es entstand ein leicht verharzender, gelblich gefärbter, schwerbeweglicher *Kohlenwasserstoff*, der durch einen starken Geruch nach Cedernholzöl ausgezeichnet ist. Die Analyse der schwer verbrennlichen Substanz ergab folgende Werte:

I. 0,1373 g gaben 0,4447 CO_2 und 0,1394 H_2O.
II. 0,1404 g „ 0,4549 CO_2 „ 0,1423 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{30}$	Gef. I	Gef. II
C	88,81	88,33	88,37
H	11,19	11,36	11,37

Es gelang nicht bei Gegenwart von Palladium als Katalysator an das bei 177—178° schmelzende *α-Dieucarvelon* Wasserstoff zu addieren. Ebenso indifferent gegen Wasserstoffaufnahme verhielt sich unter denselben Bedingungen das bei 140—142° schmelzende als *β-Dieucarvelon* zu bezeichnende Diketon (II), während das bei 128° schmelzende Diketon III, das *γ-Dieucarvelon* benannt werden soll, der Aufnahme von Wasserstoff kein Hindernis entgegensetzte.

1,5 g γ-Dieucarvelon wurden in Aceton, das über Permanganat gereinigt war, gelöst und mit Chlorpalladium nach Skita reduziert. Es resultierten in verdünntem Alkohol (im Unterschied zum Ausgangskörper) leicht lösliche, bei 105—106° schmelzende Krystalle. Die Verbrennung der mit Kupferoxyd gemischten Substanz ergab:

0,1624 g gaben 0,4661 CO_2 und 0,1633 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{34}O_2$	Gef.
C	78,36	78,27
H	11,19	11,25

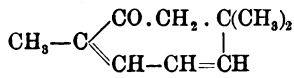
Digitized by Google

Auch das Verhalten von *α*-, *β*- und *γ*-Dieucarvelon gegen Brom ist verschieden. Läßt man auf *α*- und auf *β-Dieucarvelon* in Eisessiglösung Brom einwirken, so wird das Brom unter Entfärbung langsam aufgenommen, aber zugleich macht sich Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar. Es finden also Substitutionsvorgänge statt. *γ-Dieucarvelon* (Schmelzp. 128°) nimmt aber glatt 4 Atome Brom auf, ohne daß BrH frei wird. Das entstehende Produkt krystallisierte in Nadeln vom Schmelzp. 187—188° und erwies sich als Tetrabromid.

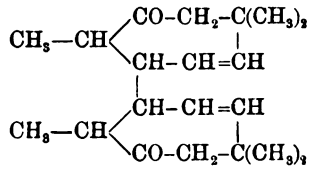
0,1661 g gaben 0,2009 AgBr.

	Ber. für $C_{20}H_{30}O_2Br_4$	Gef.
Br	51,4	51,47

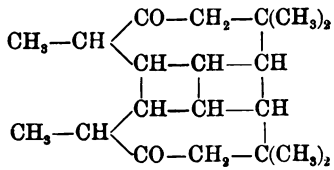
Wenn man für *Eucarvon* von der Formel:



ausgeht, so würde man auf Grund der gemachten Erfahrungen für *γ-Dieucarvelon* die Konstitution



annehmen dürfen, während für *α*- oder für *β-Dieucarvelon* die Formel eines gesättigten Diketons, also etwa



in Betracht käme.

Digitized by Google

Über eine neue Klasse von aliphatischen Arsenverbindungen;

von *Emil Fischer.*

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingelaufen 21. Januar 1914.)

Von aliphatischen Arsenverbindungen, welche das Metalloid an Kohlenstoff gebunden enthalten, bilden bekanntlich die Methylverbindungen, von denen das Kakodyl schon im 18. Jahrhundert bekannt war, eine vortrefflich studierte Klasse, und einige Glieder derselben, wie die Salze der Kakodylsäure oder der Methylarsinsäure haben auch medizinische Verwendung gefunden. Dagegen fehlen bisher die kohlenstoffreichen, aliphatischen Arsenderivate mit ähnlicher Bindung des Metalloids. Da mir die Kenntnis solcher Substanzen lipoiden Charakters für gewisse medizinische Zwecke wünschenswert erschien, so habe ich mich bemüht, sie aus den ungesättigten, hochmolekularen Fettsäuren durch die Wirkung des Arsentrichlorids herzustellen. Ich bin aber erst zum Ziele gelangt, als ich für diesen Zweck die Säuren der Acetylenreihe, speziell die Behenol- und Stearolsäure benutzte. Sie verbinden sich mit Arsentrichlorid beim längeren Erhitzen auf 140° in molekularem Verhältnis. Verwendet man einen Überschuß des Chlorids, der hinterher durch Destillation im hohen Vakuum entfernt werden kann, so geht bei der Behenolsäure die Reaktion ziemlich glatt vonstatten. Das Produkt wird von Wasser oder auch von verdünnten Alkalien rasch angegriffen und tauscht zwei Chloratome gegen Sauerstoff aus. Dabei entsteht eine ölige, einbasische Säure, von der bisher auch kein krystallisiertes Salz gewonnen werden konnte. Infolgedessen war die vollständige Reinigung der Säure und insbesondere ihre

Digitized by Google

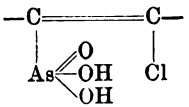
gänzliche Abtrennung von Behenolsäure nicht möglich. Aber indirekte Analysen haben zusammen mit der Bildungsweise und den weiteren Verwandlungen mit ziemlich großer Wahrscheinlichkeit zu dem Schluß geführt, daß es sich um eine Behenolsäure handelt, an welche die Gruppe —AsO und ein Chloratom angelagert sind. Dementsprechend nenne ich die Säure Chlorarsinosobehenolsäure[1]) und vermute, daß sie die Atomgruppe —C(AsO)=C(Cl)— enthält, während bei dem ursprünglichen Additionsprodukt von Arsentrichlorid und Behenolsäure die entsprechende Gruppe —C($AsCl_2$)=C(Cl)— anzunehmen wäre.

Gestützt wird diese Auffassung durch folgende Verwandlungen der Chlorarsinosobehenolsäure. Bei Einwirkung von Methylalkohol und Schwefelsäure wird sie leicht verestert und der Methylester nimmt in Schwefelkohlenstoff ungefähr 2 At. Brom auf. Bei nachträglicher Behandlung mit Wasser wird das Brom als Bromwasserstoff abgespalten und es entsteht eine starke einbasische Säure, die sehr wahrscheinlich in die Klasse der Arsinsäuren gehört und dementsprechend den Namen Chlorbehenolmethylesterarsinsäure erhalten soll. Obschon sie nicht krystallisiert, so konnte sie doch in einem Zustand erhalten werden, daß die Analyse der freien Säure

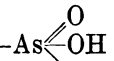
[1]) In der ersten Veröffentlichung über die medizinische Verwendung der Säure (E. Fischer und G. Klemperer, „Über eine neue Klasse von lipoiden Arsenverbindungen", Therapie der Gegenwart, Januar 1913) wurde sie als Chlorarsenobehenolsäure bezeichnet. Der Name sollte nur den Ursprung und die empirische Zusammensetzung andeuten. Da ich inzwischen ein besseres Urteil über ihre Struktur gewonnen habe, so schlage ich auf Anregung des Herrn J. Thiele jetzt den nur wenig abweichenden Namen Chlorarsinosobehenolsäure vor, in welchem die Bezeichnung Arsinoso für die Gruppe AsO dem Wort Nitroso nachgebildet ist. Korrekter wäre allerdings der Name Chlorarsinosoerucasäure. Aber er scheint mir vorläufig zu anspruchsvoll zu sein, weil er die sichere Darstellung per Struktur voraussetzt.

Digitized by Google

Zahlen ergab, welche befriedigend auf die Formel $C_{23}H_{44}O_5AsCl$ stimmen. Entsprechend den obigen Betrachtungen ist sie vermutlich ein Behenolsäuremethylester $C_{23}H_{42}O_2$, bei dem an Stelle der Acetylengruppe die Gruppe



sich befindet.

Durch überschüssiges Alkali wird die Estergruppe schon in der Kälte verseift und es entsteht eine zweibasische Säure, wie aus der Analyse ihres Strontiumsalzes hervorgeht. Sie würde der obigen Chlorarsinosobehenolsäure entsprechen, aber an Stelle der Gruppe —AsO die Gruppe  enthalten. In ihr ist das Arsen viel fester gebunden als in der Chlorarsinosobehenolsäure, welche schon beim Erwärmen mit verdünntem Alkali auf dem Wasserbade zum größten Teil in arsenige Säure und Behenolsäure gespalten wird.

Für die oben angenommenen arsenhaltigen Gruppen ist bisher kein Analogon bekannt, und da auch die Körper selbst wegen ihrer physikalischen Beschaffenheit experimentell schwer zu behandeln waren und insbesondere die Analysen nicht ganz sichere Resultate gaben, so lag der Wunsch nahe, die Erscheinungen bei einfacheren Acetylencarbonsäuren zu studieren. Leider hat die Stearolsäure nach meiner Erfahrung diese Bedingung noch nicht erfüllt, denn sie gab auch nur amorphe Arsenderivate, und die niedrigeren aliphatischen Homologen sind in größerer Menge so schwer zu bereiten, daß ich sie bisher nicht prüfen konnte.

Die leicht zugängliche Phenylpropiolsäure gibt zwar krystallisierte Produkte, aber diese gehören einem etwas anderen Typus an, und da ihre Zusammensetzung noch nicht feststeht, so werde ich sie erst später beschreiben.

Digitized by Google

Daß im Gegensatz zu der schön krystallisierenden Behenolsäure oder der nahe verwandten Erucasäure ihre Arsenderivate keine Neigung zum Krystallisieren zeigen, liegt vielleicht daran, daß sie Mischungen von Isomeren sind, denn die Addition von Chlor und AsO an die unsymmetrisch gebaute Behenolsäure kann nicht allein zwei Stereoisomere, sondern auch zwei Strukturisomere geben.

Chlorarsinosobehenolsäure.

Reine Behenolsäure wird mit der $1^1/_4$ fachen Gewichtsmenge Arsentrichlorid 6 Stunden auf 140° erhitzt. Die Operation kann auch in offenen Gefäßen vorgenommen werden, wenn man durch einen passenden Ventilverschluß den Zutritt von Feuchtigkeit und das Entweichen der giftigen Dämpfe von Arsentrichlorid vermeidet. Das Produkt ist eine dunkelgefärbte, dicke Flüssigkeit. Das überschüssige Arsentrichlorid läßt sich durch Abdestillieren unter stark vermindertem Druck größtenteils entfernen.

Für die Darstellung der Chlorarsinosobehenolsäure in kleinerem Maßstabe ist die Entfernung des Arsentrichlorids nicht nötig. Man löst vielmehr direkt die dunkle Flüssigkeit in Äther und schüttelt wiederholt mit viel Wasser, wobei das überschüssige Arsentrichlorid in Arsentrioxyd verwandelt wird, das zum Teil aus dem Wasser herausfällt. Hierbei wird auch schon das ursprüngliche Additionsprodukt teilweise entchlort und in Chlorarsinosobehenolsäure verwandelt. Um diese Umwandlung sicher und vollständig zu vollziehen, wurde bei den Versuchen in kleinerem Maßstabe folgendes Verfahren angewandt. Die vom Wasser getrennte, ätherische Lösung wurde verdampft, der ölige Rückstand mit wenig absolutem Alkohol verdünnt und mit überschüssiger, *stark gekühlter* n-Kalilauge vermischt, wobei eine fast klare Lösung entsteht. Die Flüssigkeit wurde dann sofort wieder mit verdünnter Salzsäure übersättigt, das abgeschiedene Öl

Digitized by Google

ausgeäthert, die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen und verdampft. Der Rückstand ist ein Gemisch von Chlorarsinosobehenolsäure mit Behenolsäure, von der ein Teil nach einiger Zeit krystallinisch ausfällt. Rascher erfolgt diese Trennung, wenn man das rohe Gemisch in der doppelten Menge absoluten Alkohols löst und durch Eis-Kochsalzmischung abkühlt. Die bald ausfallende Behenolsäure wird abfiltriert. Kühlt man die rasch filtrierte Mutterlauge noch auf -50° ab, so fällt abermals etwas Behenolsäure aus, die am besten mittelst eines Pukallschen Ballonfilters abgesaugt wird. Die alkoholische Mutterlauge wird unter stark vermindertem Druck verdampft und schließlich durch längeres Aufbewahren im Hochvakuum möglichst von Alkohol befreit. Das Präparat ist schließlich ein hellbraunes, dickes Öl, das 13,93 Proz. As und 6,70 Proz. Cl enthält (0,2711 g gaben 0,0782 $Mg_2As_2O_7$ und 0,0734 AgCl).

Das Atomverhältnis von Arsen zu Chlor ist 1 : 1, und die Menge beider Elemente entspricht einem Präparat, das zu 86 Proz. Chlorarsinosobehenolsäure $C_{22}H_{40}O_3AsCl$ enthält. Die Veruneinigung dürfte zum Teil noch Behenolsäure sein, deren vollständige Entfernung durch Krystallisation unter den oben erwähnten Bedingungen sehr unwahrscheinlich ist.

Die reinsten Präparate von Chlorarsinosobehenolsäure bildeten ein schwach braunrotes Öl, unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Olivenöl. Beim starken Erhitzen im Reagensglas zersetzt es sich und liefert einen Arsenspiegel. Die Alkalisalze sind den Seifen ähnlich. Will man eine wäßrige Lösung davon herstellen, so wird am besten das Kalisalz benutzt. Man löst zu dem Zweck die Chlorarsinosobehenolsäure in wenig Alkohol und trägt diese Lösung in einen kleinen Überschuß von $^n/_{10}$-Kalilauge ein. Dabei entsteht eine klare Flüssigkeit; soll der Überschuß von Alkali entfernt werden, so fügt man so lange $^n/_{10}$-Salzsäure tropfenweise zu, bis eben eine

Digitized by Google

Trübung beginnt. Eine solche Lösung ist öfters für medizinische Versuche, z. B. für eine intravenöse Prüfung des Präparates benutzt worden.

Die neutrale Lösung des Kalisalzes kann mehrere Stunden aufgehoben werden, ohne daß mehr als Spuren von Arsen abgespalten werden. Läßt man dagegen eine Lösung mit überschüssigem Alkali bei Zimmertemperatur stehen, so ist schon nach einigen Stunden ein erheblicher Teil von arsenigsaurem Alkali entstanden, und beim Erwärmen auf dem Wasserbade ist das gleiche schon nach 10—15 Minuten der Fall.

Die Salze der alkalischen Erden sind in Wasser ganz unlöslich. Sie fallen als amorphe, fast farblose Niederschläge, wenn man die alkoholische Lösung der Säure in eine methylalkoholische Lösung von Calcium- oder Strontiumchlorid, die mit einem Überschuß von gasförmigem Ammoniak behandelt ist, eingießt. Ausführlich untersucht wurde wegen der besseren Eigenschaften das *Strontiumsalz*, das auch für die medizinische Anwendung ausgewählt ist und unter dem Namen Elarson in den Handel kommt.[1]) In Wasser ist es ganz unlöslich, auch in Alkohol, Äther und Olivenöl löst es sich sehr schwer. Beim starken Erhitzen zersetzt es sich unter Aufschäumen und Schwärzung, dabei entweicht neben flüchtigen, organischen Substanzen elementares Arsen. Von kalter, verdünnter Salzsäure wird es in Chlorarsinosobehenolsäure verwandelt; da diese aber in Wasser unlöslich ist und deshalb das unzersetzte Salz umhüllt, so geht der Prozeß selbst beim Schütteln nur dann rasch zu Ende, wenn man Äther oder ein anderes Lösungsmittel für die frei werdende Säure zufügt.

Für die Analyse wurde bei 100° und 20 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet, wobei das lufttrockne Präparat etwas mehr als 1 Proz. an Gewicht verlor.

---

[1]) Vgl. E. Fischer und G. Klemperer, Therapie der Gegenwart, Januar 1913.

Digitized by Google

0,2213 g gaben 0,4341 CO_2 und 0,1582 H_2O.
0,2524 g „ 0,0546 As_2S_3.
0,2122 g „ 0,0539 AgCl.
0,2878 g „ 0,0555 $SrSO_4$.
Gef. C 53,50; H 8,00; As 13,18; Cl 6,28; Sr 9,20.
Ber. für chlorarsinosobehenolsaures Strontium
$(C_{22}H_{39}O_3AsCl)_2Sr$ (1011,1)
C 52,22; H 7,78; As 14,83; Cl 7,01; Sr 8,67.

Aus dem Vergleich der berechneten und gefundenen Zahlen ergibt sich, daß das Präparat noch keineswegs rein ist. Dagegen entspricht das Verhältnis von Arsen und Chlor fast genau dem Atomverhältnis 1:1. Die Gesamtzahlen würden ziemlich gut passen auf ein Gemisch von 89,2 Proz. chlorarsinosobehenolsaurem Strontium und 10,8 Proz. behenolsaurem Strontium, wofür sich folgende Werte berechnen:

C 54,00; H 8,06; As 13,23; Cl 6,26; Sr 8,98.

Das stimmt ziemlich gut überein mit dem Verhältnis von Chlorarsinosobehenolsäure (86 Proz.) zu Behenolsäure (14 Proz.), welches aus der Analyse der freien Säure abgeleitet wurde. In Anbetracht der physikalischen Beschaffenheit der Präparate und der unvollkommenen Reinigungsmethode muß ich mich mit diesen Resultaten begnügen, so wenig auch das Präparat den Anforderungen genügt, die man sonst an synthetische Produkte zu stellen pflegt.

Rückbildung von Behenolsäure aus Chlorarsinosobehenolsäure.

5 g reinste Chlorarsinosobehenolsäure wurden in wenig Alkohol gelöst, mit 33 ccm n-Kalilauge (etwa 3 Mol.) versetzt und die klare Lösung 2 Stunden im Wasserbade erhitzt, dann abgekühlt, mit Salzsäure übersättigt und das abgeschiedene Öl mit Äther extrahiert. Die mit Wasser wiederholt gewaschene und durch ein trocknes Filter gegossene ätherische Lösung hinterließ beim völligen Verdampfen im Vakuum einen größtenteils krystallisierten Rückstand (4 g), der nur noch sehr geringe Mengen Arsen enthielt. Durch Krystallisieren aus Alkohol unter Zusatz

Digitized by Google

von wenig Tierkohle wurden daraus 2,7 g Behenolsäure isoliert, die nur noch schwach gelblich gefärbt war und bei 54° statt 56,5° schmolz. Die Menge würde ungefähr 70 Proz. der Theorie entsprechen, die aus der angewandten Chlorarsinosobehenolsäure (mit 12,4 Proz. Arsengehalt) entstehen konnte. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte die Behenolsäure den richtigen Schmelzpunkt und die richtige Zusammensetzung.

	Ber. für $C_{22}H_{40}O_2$	Gef.
C	78,50	78,44
H	11,99	11,96

Chlorbehenolmethylesterarsinsäure.

45 g möglichst reine Chlorarsinosobehenolsäure von 13 Proz. Arsengehalt wurden in einer Mischung von 20 ccm konz. Schwefelsäure und 200 ccm Methylalkohol gelöst. Nach kurzer Zeit trübte ich die Lösung durch Abscheidung eines Öles. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, dann abgekühlt, in eine eisgekühlte Lösung von überschüssigem Natriumcarbonat eingegossen und der abgeschiedene Ester ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde zuerst mit stark verdünntem Ammoniak, dann mit Wasser gewaschen, durch ein trocknes Filter gegossen und verdampft. Der dickölige, bräunliche Rückstand wog 40 g. Er besteht zum größten Teil aus dem Methylester der Chlorarsinosobehenolsäure, dem selbstverständlich auch etwas Behenolsäureester beigemengt ist. Die Gesamtmenge wurde in 100 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, durch Eis abgekühlt und unter Umschütteln eine Lösung von 18 g Brom in 100 ccm Schwefelkohlenstoff im Laufe $^1/_2$ Stunde zugetropft. Das Gemisch blieb noch 10 Minuten stehen, wurde dann mit etwa $^1/_2$ Liter Äther verdünnt und längere Zeit mit Wasser geschüttelt, das eine erhebliche Menge von Bromwasserstoff, aber nur ganz geringe Mengen von Arsensäure aufnahm. Die feuchte Lösung blieb noch 12 Stunden bei gewöhnlicher Tem-

Digitized by Google

peratur, wurde dann nochmals mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen, durch ein trocknes Filter gegossen und unter vermindertem Druck verdampft, wobei auch das unverbrauchte Brom wegging.

Der Rückstand war ein bräunliches, dickes Öl und in Methylalkohol leicht löslich. Zur Isolierung der Chlorbehenolesterarsinsäure diente das Strontiumsalz. Zu dessen Bereitung wurde das Rohprodukt in 250 ccm Methylalkohol gelöst und dazu eine Lösung von 30 g Strontiumchlorid in 230 ccm Methylalkohol und 40 ccm 10 prozentigem, methylalkoholischem Ammoniak zugefügt. Dabei schied sich neben wenig Strontiumsalz ein dickes Öl ab, das größtenteils aus nichtsauren Bestandteilen des Rohproduktes bestand. Nach kurzer Zeit wurde die überstehende hellgelbe Lösung abgetrennt und in dünnem Strahl in $1^1/_2$ Liter Eiswasser eingegossen. Dabei fiel das Strontiumsalz aus. Es wurde abgesaugt, nochmals in 500 ccm warmem Methylalkohol gelöst und wieder in der gleichen Weise in Eiswasser langsam eingegossen. Die Ausbeute schwankte je nach der Reinheit der angewandten Chlorarsinosobehenolsäure und betrug durchschnittlich 30 g. Die aus diesem Salz mit Chlorwasserstoff wieder abgeschiedene, mit Äther extrahierte freie Chlorbehenolmethylesterarsinsäure blieb beim Verdampfen des Äthers als dickes, gelbliches Öl zurück. Sie wurde zur Analyse möglichst sorgfältig im hohen Vakuum von Äther befreit und gab dann Zahlen, welche eine befriedigende Übereinstimmung mit den von der Formel $C_{23}H_{44}O_5AsCl$ verlangten Werten zeigten.

0,1555 g gaben 0,3050 CO_2 und 0,1221 H_2O.
0,2814 g „ 0,0846 $Mg_2As_2O_7$.
0,2499 g „ 0,0736 AgCl.

Ber. für $C_{23}H_{44}O_5AsCl$ (510,77)		Gef.
C	54,04	53,49
H	8,68	8,79
As	14,68	14,51
Cl	6,94	7,29

Ein zweites Präparat gab:
C 53,48; H 8,83; As 14,67; Cl 7,07

Digitized by Google

Das bei 100° und 20 mm getrocknete Strontiumsalz enthielt 8,78 Proz. Sr, während für $(C_{23}H_{43}O_5AsCl)_2Sr$ 7,92 Proz. Sr berechnet sind. Die Übereinstimmung ist also hier weniger gut als bei der freien Säure, immerhin aber zeigt die Analyse, daß die Arsinsäure vorzugsweise Salze mit einem Äquivalent Metall bildet, wie dies ja auch für die Arsanilsäure und die Acetarsanilsäure durch die Beobachtungen von Ehrlich und Bertheim[1]) festgestellt ist.

Die freie Chlorbehenolmethylesterarsinsäure löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und sogar in Petroläther. Beim starken Erhitzen tritt Zersetzung, Schwärzung und Verflüchtigung von Arsen ein. Die methylalkoholische Lösung wirkt auf blaues Lackmus stark rötend. Im Gegensatz zur Chlorarsinosobehenolsäure spaltet sie mit Alkali selbst beim Kochen nur wenig Arsen ab. Dagegen wird durch Alkali die Estergruppe verseift und es bildet sich eine neue, nach der Analyse des Strontiumsalzes zweibasische Säure, die außer der arsenhaltigen Gruppe auch freies Carboxyl enthält. Obschon ihre Untersuchung unvollständig geblieben ist, will ich doch die Bereitung des Strontiumsalzes beschreiben.

20 g Chlorbehenolesterarsinsäure wurden mit 200 ccm einer 10 prozentigen methylalkoholischen Kalilösung vermischt, 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt, dann mit Wasser verdünnt, angesäuert und ausgeäthert. Im Waschwasser war kein Arsen enthalten. Beim Verdampfen des Äthers blieb ein hellgelbes, zähes Öl (19 g). Dieses wurde in 250 ccm Methylalkohol gelöst, und in eine Mischung von 20 g Strontiumchlorid, 500 ccm Methylalkohol und 40 ccm 10 prozentigen methylalkoholischen Ammoniaks langsam unter Umrühren eingegossen. Das Strontiumsalz fiel sehr fein und völlig farblos aus. Nach kurzem Stehen wurde zentrifugiert, der Niederschlag nochmals mit Methylalkohol angerührt, wieder

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 40, 3292 (1907).

Digitized by Google

zentrifugiert, abgepreßt und zur Analyse bei 100° und 20 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,3625 g gaben 0.1227 $SrSO_4$.

Ber. für $C_{22}H_{40}O_5AsClSr$ (582,37)		Gef.
Sr	15,05	16,1

Der Unterschied von gefundenem und theoretischem Wert ist ungefähr von der gleichen Größenordnung wie bei dem Salz der Chlorbehenolmethylesterarsinsäure. Vielleicht ist der Überschuß an Strontium bedingt durch die Neigung der Arsinsäuregruppe, auch Salze mit zwei Äquivalenten Metall zu bilden. Indessen kann ich mir nicht verhehlen, daß die ganze Untersuchung der neuen zweibasischen Säure zu unvollständig ist, um ihre Zusammensetzung mit Sicherheit festzustellen.

Stearolsäure und Arsentrichlorid.

Die Erscheinungen sind dieselben wie bei der Behenolsäure. Erhitzt man Stearolsäure mit der $1^1/_2$ fachen Gewichtsmenge Arsentrichlorid 6 Stunden auf 140°, so entsteht ebenfalls eine dickflüssige, braune Masse. Sie wurde in Äther gelöst und wiederholt mit Wasser geschüttelt, wobei sich ebenfalls arsenige Säure abschied. Die abgetrennte Ätherlösung wurde dann verdampft, der Rückstand mit wenig Alkohol verdünnt und in einen mäßigen Überschuß von eiskalter n-Kalilauge eingetragen, so daß eine klare Lösung entstand. Diese wurde sofort wieder mit verdünnter Salzsäure übersättigt und das abgeschiedene Öl ausgeäthert. Beim Verdampfen des Äthers blieb ein dunkles dickes Öl, das sich zum größten Teil in warmem Petroläther löste. Nach dem völligen Verdampfen des Petroläthers erstarrte der dunkle Rückstand langsam zu einer halbfesten Masse. Sie enthielt bei verschiedenen Versuchen 10—11 Proz. Arsen und 6—7 Proz. Chlor. Das daraus ebenso wie bei dem Behenolsäurederivat hergestellte Strontiumsalz war gleichfalls ein geschmackloses, schwach gefärbtes, in Wasser unlösliches Pulver mit 11—12 Proz. Arsen.

Digitized by Google

Bei diesen Versuchen habe ich mich der eifrigen Hilfe von Herrn Dr. A. Göddertz erfreut. Ferner haben sich daran beteiligt die Herren Dr. Hörlein, Dr. Callsen und Dr. Grüttefien von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, die speziell die Umwandlung von Chlorarsinosobehenolsäure in die beiden Arsinsäuren zuerst beobachteten. Ich sage allen diesen Herren meinen besten Dank.

(Geschlossen den 19. Februar 1914.)

Digitized by Google

Digitized by Google

Eine direkte Benzolringspaltung ohne Abbau. I;

von *H. Pauly, R. Gilmour* und *G. Will.*

[Mitteilung aus dem Würzburger Universitätslaboratorium.]

(Eingelaufen am 14. Januar 1914.)

Trotz der zahlreichen, bisher aufgefundenen Methoden zur Ringspaltung von Benzolen gab es bis heute keine chemische Reaktion, die es ermöglicht hätte, ein Benzolderivat unmittelbar in eine acyclische Verbindung mit unverringerter Kohlenstoffzahl umzugestalten. Entweder mußte immer erst eine Absättigung der vierten Valenzen der Ringkohlenstoffe mit Wasserstoff oder Halogenen voraufgehen, ehe der Ring sich so öffnen ließ, daß die Kette unverkürzt blieb, oder sie zerriß eben in mehrere Stücke, wenn man den Ring zur sofortigen Lösung zwang.[1]) Eine beides vermeidende Reaktion wird also zweifellos für die Frage nach der Konstitution des Benzols von einer gewissen Bedeutung sein. Über eine solche soll hier berichtet werden.

G. Schultz[2]) fand vor einiger Zeit, daß die *o*-Nitroverbindung des *p*-Kresols im Gegensatz zu denen des *o*- und *m*-Kresols und des Phenols durch gewöhnliche oder rauchende Schwefelsäure nur in untergeordnetem Maße in die zugehörige Sulfosäure übergeführt wird. Zum weitaus größten Teile entsteht statt dessen aus dem *o-Nitro-p-kresol* eine Substanz, die Schultz als eine der

[1]) Auf physiologischem Wege kann Benzol allerdings ohne Abbau der Kette aufgespalten werden. Nach Jaffé entstehen nämlich geringe Mengen *Muconsäure* bei der Verfütterung von *Benzol* an Hunde und Kaninchen (Zeitschr. für physiol. Chem. 62, 58 [1909]). So beachtenswert diese Reaktion ist, so wird ihr theoretischer Wert doch dadurch beeinträchtigt, daß die Möglichkeit einer Bildung dieser Säure aus Hexosen des Tierkörpers, mit denen sie ja die gleiche Kohlenstoffkette teilt (z. B. auf dem Wege über die Zuckersäure), nicht ganz unbedingt ausgeschlossen erscheint.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 40, 4324 (1908).

Digitized by Google

acyclischen Reihe zugehörige Säure erkannte und für die er die Bruttoformel $C_7H_8O_4$ aufstellte.[1])

Auf Grund von gemeinsam mit O. Löw[2]) im Anschluß an diese Entdeckung ausgeführten Untersuchungen hielt er jedoch bald darauf diese Formel für korrekturbedürftig und ersetzte sie durch $C_5H_6O_3$. Die Säure wurde für identisch erklärt mit der *Acetacrylsäure*, $CH_3.CO.CH:CH.COOH$, von L. Wolff.

Einige in anderer Richtung sich bewegende Arbeiten hatten uns zufällig vor dem Erscheinen der Mitteilungen von Schultz veranlaßt, uns mit der Acetacrylsäure zu befassen, und so zogen wir auch die aus Nitrokresol erhältliche Säure in den Kreis unserer Untersuchungen.

Hierbei sind wir nun zu dem überraschenden Ergebnis gelangt, daß diese Säure — sie sei im folgenden kurz als „*Spaltungssäure*“ bezeichnet — *mit der Acetacrylsäure weder selbst identisch ist, in sie nicht übergeht, noch daß Acetacrylsäure als Nebenprodukt bei der Spaltung auftritt; vielmehr ist die vom Entdecker ursprünglich aufgestellte Formel $C_7H_8O_4$ richtig.*

Somit war in Wirklichkeit die Konstitution der Spaltungssäure noch aufzuklären, und wir haben mit freundlicher Zustimmung von Hrn. Professor Schultz uns dieser Arbeit unterzogen.

Das erste Anzeichen für die Verschiedenheit der Säure von der echten Acetacrylsäure ergab sich bei Versuchen, durch Anlagerung von Bromwasserstoff die schon von Wolff beschriebene α-Bromlävulinsäure darzustellen. Während Acetacrylsäure rasch anlagerte, nahm die Spaltungssäure keinen Bromwasserstoff auf, sondern zerfiel in einem später zu erörternden Sinne.

---

[1]) Der äußere Anlaß dieser Ringsprengung ist die Besetzung der p-Stellung durch Methyl, weil der Sulforest in den anderen Fällen diese Stellung frei findet und besetzt. Allerdings ist nicht einzusehen, warum das Phenol nicht unverändert zurückerhalten wird.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 577 (1910).

Digitized by Google

Ebenso zeigte sich daraufhin, daß die Säure — wieder im Gegensatze zur Acetacrylsäure — in Chloroformlösung kein Brom anlagert. Zwar glaubten Schultz und Löw eine Bromaddition in Eisessig beobachtet zu haben, doch fanden wir dies nicht bestätigt. Sie haben allerdings richtig bemerkt, daß die Säure gleich der Acetacrylsäure unbeständig gegen Permanganat ist. Tatsächlich enthält die Spaltungssäure eine *ungesättigte Bindung*, die zwar keinen Bromwasserstoff oder Brom, wohl aber *2 At. Wasserstoff addiert* unter Bildung einer Säure $C_7H_{10}O_4$.

Weiterhin unterschied sich die Spaltungssäure auch in ihrem Verhalten zu Phenylhydrazin scharf von der Acetacrylsäure, insofern sie entgegen der bisherigen Angabe nicht in das Hydrazon der Acetacrylsäure übergeht. Während nämlich echte Acetacrylsäure in Ätherlösung ein gelbes, beständiges Phenylhydrazon gibt, reagiert die Säure unter denselben Bedingungen überhaupt nicht mit Phenylhydrazin. Allerdings zersetzt sie sich leicht in eine Ketonsäure, und die Beschreibung[1]) der Eigenschaften des aus der Spaltungssäure erhaltenen Phenylhydrazons läßt vermuten, daß das ziemlich unbeständige Hydrazon eben dieser Ketonsäure vorlag. Wir selbst haben die in reinem Zustande farblose Verbindung ebenfalls aus der Spaltungssäure unter gewissen Bedingungen erhalten können.

Als Hauptanhaltspunkte für die Identität mit Acetacrylsäure dürften wohl die scheinbare Übereinstimmung der Schmelzpunkte, die gleiche Siedetemperatur der Äthylester, und die fast gleiche analytische Zusammensetzung angesehen worden sein, da die Formeln $C_7H_8O_4$ und $C_5H_6O_3$ nur um 1,2 Proz. im Kohlenstoffgehalt und um 0,1 Proz. im Wasserstoffgehalt differieren.

Hinsichtlich des *Schmelzpunktes* der freien Säuren ist zu bemerken, daß nicht besonders gereinigte Spaltungs-

[1]) Dissertation von O. Löw, München 1910.

Digitized by Google

säure, ebenso wie Acetacrylsäure, bei 125° schmilzt. Aber schon Schultz gibt den Schmelzp. mit 128° an und wir selbst fanden ihn zu 130°. Daß ein Gemisch beider Säuren keine Schmelzpunktsdepression gebe, fanden wir nicht bestätigt.

Übrigens haben Schultz und Löw auch eine verschiedene Löslichkeit der Säuren in *Äther* gefunden: nach unseren Feststellungen ist in *Chloroform* die Spaltungssäure mindestens dreimal schwerer löslich als Acetacrylsäure bei gewöhnlicher Temperatur.

Ein seltsamer, von uns bestätigt gefundener Zufall ist, daß der Siedepunkt des aus der Spaltungssäure mit Schwefelsäure und Alkohol erhältlichen Äthylesters der gleiche ist, wie der des Acetacrylsäureäthylesters (206°). Allein hier hat ein Mißgeschick den genannten Forschern gerade diejenige Veresterungsmethode in die Hand gespielt, bei der die Spaltungssäure in durchgreifender Weise zersetzt wird. Sie geht nämlich mit konz. Schwefelsäure und Alkohol unter Verlust von einem Mol Kohlendioxyd in den Äthylester der oben erwähnten Ketonsäure über, der zufällig bei derselben Temperatur siedet, wie der der Acetacrylsäure. Obwohl diese Ketonsäure die Formel $C_6H_{10}O_3$ hat, so weicht doch die prozentische Zusammensetzung ihres Esters wieder nicht sehr erheblich von der des Acetacrylsäureesters ab. Die wahren Ester der Spaltungssäure haben die beiden Autoren nicht kennen gelernt.

Daß sie in ihrer irrigen Auffassung durch die Tatsache, daß schon mehrfach Acetacrylsäuren bei Benzolringspaltungen erhalten worden waren, nur bestärkt werden konnten, liegt auf der Hand, und man erkennt, welch geradezu einzigartige Verknüpfung täuschender Momente ihr Versehen herbeigeführt hat.

Unsere Aufgabe bestand zunächst darin, die Formel $C_7H_8O_4$ analytisch sicherzustellen. Wir haben dies durch die bekannten Methoden, insbesondere auch durch Bestimmung der Molekulargewichte getan. Näheres

Digitized by Google

hierüber ist aus der auf S. 128 befindlichen Tabelle zu ersehen. Hieran schloß sich die

A. Konstitutionsermittlung der Spaltungssäure.

I. *Der Zerfall der Spaltungssäure in Kohlendioxyd und β-Methyllävulinsäure*, $C_6H_{10}O_3$.

Dieser Zerfall vollzieht sich nicht nur bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure und Alkohol, sondern auch beim Erwärmen der Säure mit wäßrigen Mineralsäuren oder Alkalien. So auch, wenn man sie, wie oben erwähnt, mit Bromwasserstoff erwärmt, wobei *intermediär 1 Mol Wasser* aufgenommen werden muß im Sinne der Gleichungen:

$$C_7H_8O_4 + H_2O \longrightarrow C_7H_{10}O_5 \longrightarrow C_6H_{10}O_3 + CO_2$$

und man sieht sofort, daß sich mit der Erkenntnis der Säure $C_6H_{10}O_3$ alsbald auch die der Säuren $C_7H_{10}O_5$ und $C_7H_8O_4$ ergeben muß.

Wir haben zunächst mit Hilfe des Hypobromitabbaues festgestellt, daß $C_6H_{10}O_3$ eine *methylierte Lävulinsäure* ist, weil sie hierbei in *Bromoform* und *Methylbernsteinsäure* zerfiel:

$$\left.\begin{array}{l} CH_3.CO.CH(CH_3).CH_2.COOH \\ CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3).COOH \end{array}\right\} \xrightarrow{HOBr}$$

α- oder β-Methyllävulinsäure

$$CHBr_3 + \underset{\text{Methylbernsteinsäure}}{COOH.CH(CH_3).CH_2.COOH}.$$

Die β-Stellung des Methyls ergab sich durch direkten Vergleich mit synthetischer Säure. Hierbei verursachte der Umstand, daß es bis heute nicht gelungen war, auf dem Wege der Acetessigestersynthese[1]) reine β-Methyllävulinsäure zu erhalten, eine kleine Verzögerung, insofern die bisher gültigen physikalischen Werte dieser Säure sich als unzuverlässig erwiesen. Die synthetische Säure ist nämlich infolge unvollständiger Methylierung

[1]) Nach Bischoff: Acetessigester kombiniert mit Chloressigester — Methylierung — spaltende Verseifung.

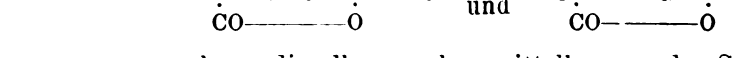
Digitized by Google

stets durch Lävulinsäure verunreinigt.[1]) Wir fanden den Schmelzpunkt der reinen Säure um nicht weniger als 43,5° höher liegend, als in der Literatur angegeben ist, nämlich zu + 31,5° statt − 12°. Er differiert von dem der Lävulinsäure selbst nur um 2°, denn diese schmilzt bei 33,5°.

Im Gegensatze zur freien synthetischen Säure kann man deren Ester leichter rein gewinnen und daraus Derivate mit konstanten Schmelzpunkten zum Vergleichszwecke bereiten. Wir stellten fest, daß der Siedepunkt und die Eigenschaften sowohl der Äthylester (Siedep. 206°), als auch der noch unbekannten flüssigen Methylester (Siedep. 200°) genau übereinstimmen. Weiter leiten sich sowohl von den Methylestern identische Phenylhydrazone ab, als auch von den freien Säuren wesensgleiche Phenylhydrazone und Semicarbazone, so daß an der Übereinstimmung unserer Säure mit der β-Säure kein Zweifel bestehen kann.

Hinsichtlich der Unterscheidung der β-Methyllävulinsäure von Acetacrylsäure heben wir hervor, daß im Gegensatze zu den bei der nämlichen Temperatur siedenden flüssigen Äthylestern (s. o.) der bisher noch unkannte *Acetacrylsäuremethylester* von dem Methylester der β-Methyllävulinsäure scharf verschieden ist. Abgesehen davon, daß er deutlich um 3 Grad niedriger siedet (197°), bildet er prächtige, bei + 60° schmelzende Krystalle, während dieser auch bei starker Abkühlung flüssig bleibt.

Ferner leiten sich von der β-Methyllävulinsäure, analog wie von der gewöhnlichen Lävulinsäure, zwei isomere β-Methylangelicalactone ab mit den wahrscheinlichen Formeln:



man kann dieselben auch unmittelbar aus der Spaltungssäure gewinnen.

[1]) Vgl. z. B. diese Annalen 216, 36 (1883).

Digitized by Google

II. *Die Spaltungssäure ist eine einbasische Lactonsäure.*

Wenn, wie entwickelt wurde, die Entstehung der β-Methyllävulinsäure aus der Spaltungssäure unter Verlust von einem Molekül Kohlendioxyd nur unter vorhergehender Addition von einem Molekül Wasser erfolgen kann, so liegt es nahe, anzunehmen, daß die Ketonsäure durch Keton- oder Säurespaltung aus einer *Ketodicarbonsäure* sich bildet, und daß diese ihrerseits aus der ungesättigten Spaltungssäure — analog der Bildung von Lävulinsäure aus Angelicalacton — *durch Lösung eines Lactonringes* entsteht, z. B.:

Lactonsäure $\xrightarrow{+ H_2O}$

$CH_2.CH(CH_3).CO.CH_2.COOH$ $\xrightarrow{-CO_2}$ $CH_2—CH(CH_3).CO.CH_3$.
COOH COOH

Ketodicarbonsäure β-Methyllävulinsäure

Der Lactoncharakter der Säure gibt sich bei der Titration in der Tat sofort zu erkennen. Denn die Spaltungssäure *titriert sich bei raschem Operieren einbasisch*; läßt man sie aber einige Zeit mit *überschüssigem Alkali stehen* und titriert dann zurück, so findet man den Verbrauch von *zwei Molekülen Alkali.* Säuert man nun an und äthert aus, so hat man wieder die unveränderte Säure unter Händen. Setzt man ferner das nach Behandeln der Lactonsäure mit überschüssigem Alkali in Lösung befindliche Salz der zweibasischen Säure mit Silbernitrat um, so erhält man ein *Salz mit 2 At. Silber.* Behandelt man dieses mit Jodmethyl, so entsteht der *Dimethylester einer zweibasischen Säure*, $C_7H_{10}O_5$, die eben durch Addition von Wasser aus der Spaltungssäure hervorgegangen ist, wie vorhin entwickelt wurde. Beim Verseifen dieses Esters mit kaltem Barytwasser entsteht das leicht Carbonat abscheidende Bariumsalz der gleichen Säure.

Auch bei der *Veresterung* der *Spaltungssäure* kann der Lactonring unter dem Einflusse der anwesenden Mineralsäure aufgespalten werden. Man muß deshalb

Digitized by Google

selbst bei der katalytischen Estermethode mit wenig Säure nach E. Fischer eine gewisse Vorsicht beachten. Wir fanden, daß mit einem nur 0,5 Proz. Chlorwasserstoff enthaltenden Alkohol die normalen Ester der Lactonsäure glatt erhalten werden. Ist aber die Chlorwasserstoffmenge und die Dauer der Einwirkung größer, so bildet sich eine beträchtliche Menge des Esters der zweibasischen Säure, und zwar am besten, wenn man etwa 10 Proz. Chlorwasserstoff zugesetzt hatte.

Die Veresterung der Spaltungssäure mit Alkohol in Gegenwart von Mineralsäure *kann demnach*, da in Gegenwart von konz. Schwefelsäure die Ester der β-Methyllävulinsäure entstehen, *sofort zu den Estern der drei Säuren* $C_7H_8O_4$, $C_7H_{10}O_5$ *und* $C_6H_{10}O_3$ *führen.* Diese Verhältnisse werden durch die nebenstehende Übersicht (mit den Methylestern) beleuchtet:

Die einzelnen Ester bilden sich bei den angegebenen Säuren nie ausschließlich, sondern nur als Hauptprodukt. Sie entstehen wohl immer alle drei gleichzeitig.

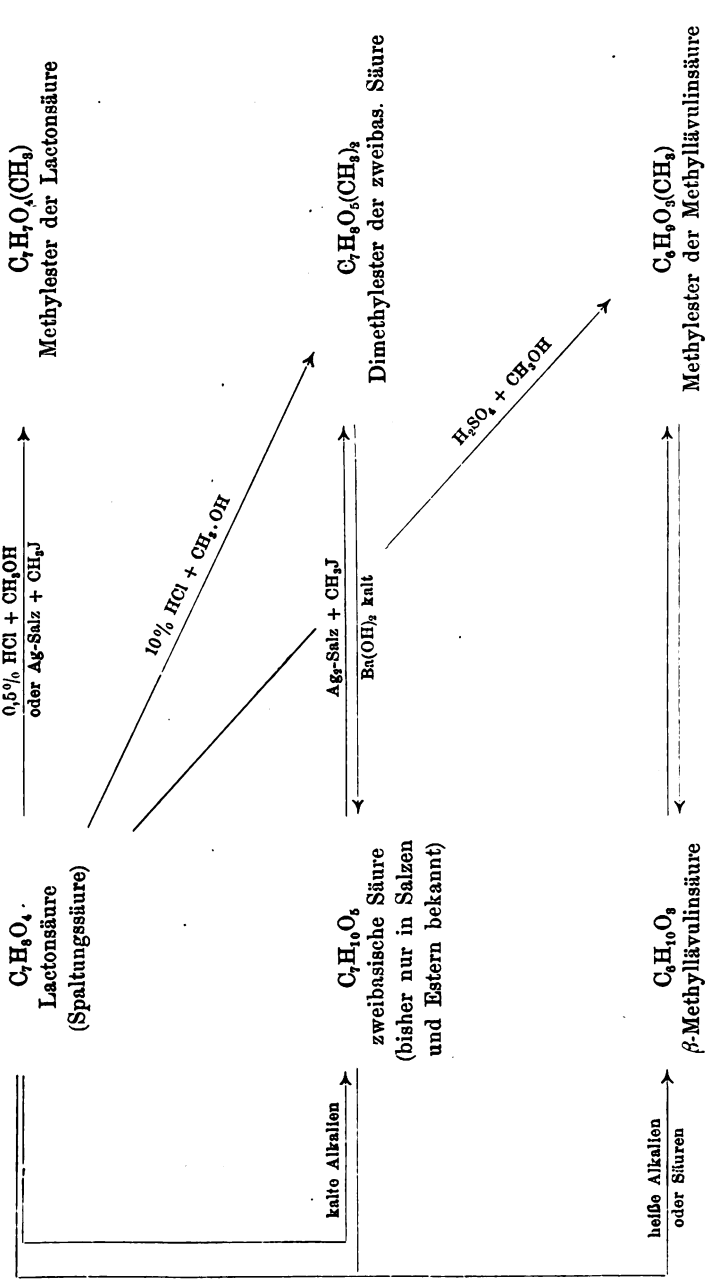
In der umstehenden Tabelle (S. 128) haben wir zur näheren Orientierung die Unterscheidungsmerkmale der drei Säuren, ihrer Ester und Phenylhydrazone zusammengestellt. Ihnen ist die Acetacrylsäure mit ihren entsprechenden Verbindungen angeschlossen.

III. *Die Kohlenstoffkette ist unverzweigt bis auf die Methylgruppe.*

Die in dem ersten Schema des vorigen Abschnitts gemachte Annahme, daß die β-Methyllävulinsäure durch Ketonspaltung aus einer Ketodicarbonsäure sich bilde, und damit die wichtige Frage nach der Verkettung der Kohlenstoffatome in der Spaltungssäure bedarf des Nachweises, daß die Kette *geradlinig* ist. Denn es könnten für die Ketodicarbonsäure auch noch folgende Formeln in Betracht kommen:

$(COOH)_2.CH.CH(CH_3).CO.CH_3$
und $COOH.CH_2.C(COOH)(CH_3)CO.CH_3$.

Digitized by Google



Digitized by Google

Tabelle. **Konstanten.**

	der freien Säuren und Phenylhydrazone				der Methylester und Phenylhydrazone				der Äthylester			
	Schmelzp.	Siedep.	Löslichkeit in 10 ccm $CHCl_3$ (18°)	Phenylhydrazone	Schmelzp.	Siedep.	Mol.-Gew.	Phenylhydrazone	Schmelzp.	Siedep.	Mol.-Gew.	Bestimmte (Äthoxyle)
$C_7H_8O_4$ Lactonsäure	130°	zersetzt sich	0,088 g	gibt keines	+ 36°	$180°_{13\,mm}$	166 (ber. 170)	gibt keines	flüssig	$184°_{13\,mm}$	188 (ber. 184)	1
$C_7H_{10}O_5$ zweibasische Säure (in freiem Zustande unbekannt)	—	—	—	gibt das Hydrazon der β-Methyllävulinsäure unter CO_2-Abspaltung	flüssig	$147°_{13\,mm}$	—	gibt keines(?)	flüssig	$153°_{10\,mm}$	214 (ber. 230)	2
$C_6H_{10}O_3$ β-Methyllävulinsäure	+ 31,5°	$139°_{13\,mm}$ geht unter gew. Druck in 2 Lactone über	∞	Farblose unbeständige Blättchen, Schmelzp. 125°	flüssig	$197°_{758\,mm}$	140 / 141,4 (ber. 144)	Farblose, zersetzliche Rhomben, Schmelzp. 88°	flüssig	206°	161 / 163 (ber. 158)	1
$C_5H_6O_3$ Acetacrylsäure	125°	zersetzt sich	0,28 g	Gelbe, beständige Krystalle, Smp. 158°	+ 60°	$200°_{758\,mm}$	125,3 / 126,6 (ber. 128)	Goldgelbe, beständige Rhomben, Smp. 156°	flüssig	206°	—	—

Digitized by Google

Direkt[1]) konnten wir die Geradlinigkeit beweisen durch *Reduktion der Lactonsäure* zu der bekannten *β-Methyladipinsäure* von der gleichen Kohlenstoffzahl. Der Weg führt über eine *β-Methylhydromuconsäure*, deren ungesättigtes Kohlenstoffpaar gemäß den Eigenschaften der Säure in der Mitte der Kette liegen dürfte (der strikte Beweis ist noch zu erbringen):

$$\text{Lactonsäure} \xrightarrow{H} \underset{\beta\text{-Methylhydromuconsäure}}{COOH.CH_2.C(CH_3):CH.CH_2COOH} \xrightarrow{H} \underset{\beta\text{-Methyladipinsäure}}{COOH.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.COOH}.$$

Das erste Reduktionsprodukt entsteht, wenn man die Lösung der durch überschüssiges Alkali aufgespaltenen Säure mit Natriumamalgam behandelt, und die völlig reduzierte Säure durch längere Einwirkung von Wasserstoff auf die Methylhydromuconsäure in Gegenwart von Palladiumhydrosol nach Paal.

Daß aus einer ungesättigten Lactonsäure eine Hydromuconsäure hervorgeht, ist nichts Ungewöhnliches. Der Prozeß hat eine Parallele in der Bildung von Diphenylhydromuconsäure aus Diphenylcrotonlactonessigsäure[2]);

$$\underset{\beta,\gamma\text{-Diphenylcrotonlactonessigsäure}}{HC(\overset{\beta}{C}(C_6H_5)\text{-}\overset{\gamma}{C}(C_6H_5)).CH_2.COOH\ (CO\text{———}O)} \xrightarrow{H} \underset{\beta,\gamma\text{-Diphenylhydromuconsäure}}{H_2C\text{-}C(C_6H_5):C(C_6H_5).CH_2.COOH\ (COOH)}.$$

Es liegt also nahe, der Spaltungssäure eine der Diphenylcrotonlactonessigsäure analoge Konstitutionsformel zuzuerteilen, nämlich

$$HC(\overset{\alpha}{=}\overset{\beta}{C}(CH_3)\text{—}\overset{\gamma}{C}H.CH_2.COOH)\ (CO\text{———}O),$$

d. h. einer *$\Delta^{\alpha,\beta}$-β-Methylcrotonlacton-γ-essigsäure.*

Diese in der Tat *richtige Formel* verlangt zur Sicherstellung aber noch der Nachweise,

---

[1]) Ein indirekter Beweis folgt unter Abschnitt IV.

[2]) Beschke, diese Annalen **391**, 119 (1912).

Digitized by Google

1. daß die ungesättigte Bindung die angenommene Lage hat,
2. daß das Lactonsauerstoffatom bei der Umwandlung in andere Säuren seine Haftstelle nicht wechselt,
3. daß der Lactonring nicht von dem anderen Carboxyl aus gebildet wird, bzw. daß kein β-Lacton vorliegt.

IV. *Die Lage der ungesättigten Bindung.*

Sowohl β-Methyllävulinsäure, als auch β-Methyladipinsäure können von jeder der drei folgenden Zwischenformen für die zweibasische Säure:

$$\mathrm{COOH.CH{:}\,\overset{\displaystyle\cdot}{C}(CH_3).\overset{\displaystyle\cdot}{C}H.CH_2.COOH}\quad,$$
$$\mathrm{OH}$$

$$\mathrm{COOH.CH_2.C(CH_3){:}\,\overset{\displaystyle\cdot}{C}.CH_2.COOH}\quad,$$
$$\mathrm{OH}$$

$$\mathrm{COOH.CH_2.CH(CH_3).\overset{\displaystyle\cdot}{C}{:}\,CH.COOH}\quad,$$
$$\mathrm{OH}$$

auf Grund bekannter Verhältnisse zwanglos abgeleitet werden.

Denken wir uns die drei Ketten an der ungesättigten Gruppe durch *Oxydation gesprengt*, so kann geben:
die erste: *Oxalsäure* und *β-Oxylävulinsäure*, $CH_3.CO.CH(OH).CH_2COOH$,
die zweite: *Acetessigsäure* und *Malonsäure*,
die dritte: *Methylbernsteinsäure* und *Oxalsäure*.

Die gleichen Teile wird nach Lösung der Lactonbindung auch die Spaltungssäure liefern.

Die Oxydation der freien Säure mit *Permanganat* hat übereinstimmend mit der *Ozonspaltung* des Esters der Säure den Beweis erbracht, daß die *erste* der drei Verkettungsweisen vorliegt, wie sie der oben für die Spaltungssäure aufgestellten Formel entspricht, indem beide Methoden zu Oxalsäure und β-Oxylävulinsäure führten.

In dieser Spaltung durch Oxydation liegt gleichzeitig ein *zweiter, indirekter* (s. o.) *Beweis für die gradlinige Kette*. Denn wenn man sie zusammenhält mit der

Digitized by Google

Zerlegung der Spaltungssäure bzw. der Dicarbonsäure in β-Methyllävulinsäure und Kohlendioxyd, so zeigt eine Betrachtung der vier Stücke, daß die Kette gerade sein muß, da sie an zwei verschiedenen Stellen zerrissen eben diese vier Teile liefert und keine anderen.

$$COOH.CH:C(CH_3).CH(OH).CH_2.COOH.$$

V. *Die Stellung des Lactonsauerstoffs und der γ-Lactonring.*

Daß der Lactonsauerstoff seinen Platz nicht verändert, wie dies bei ungesättigten Lactonsäuren sonst öfters beobachtet wird, geht mit Sicherheit daraus hervor, daß er sowohl in dem direkt aus der Spaltungssäure erhaltenen Oxydationsprodukt, der β-Oxylävulinsäure, als auch in der β-Methyllävulinsäure an dem nämlichen Kohlenstoffatom haftet. Er steht immer in Nachbarstellung zu dem methylierten ungesättigten Kohlenstoffatom, in β-Stellung zu der einen und in γ-Stellung zu der anderen Carboxylgruppe.

Damit kommt von den denkbaren β-Lactonformeln als einzig mögliche nur noch die folgende in Betracht:

$$\begin{array}{l} COOH.CH:C(CH_3)—CH—CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad O—CO \end{array}$$

Hier entscheiden nun die charakteristischen Eigenschaften der Spaltungssäure zugunsten der γ-Lactonformel.

Dank den vortrefflichen Untersuchungen von J. Thiele[1]) sind wir nämlich genau darüber unterrichtet, wann die ungesättigte Gruppe dem Lactonring angehört, d. h. im vorliegenden Falle, da ihre Lage in der Kette feststeht, einem γ-Lactonring, und wann nicht

Charakteristisch für die Lage der ungesättigten Gruppe innerhalb des Lactonringes ist nämlich, daß die Verbindungen momentan ammoniakalische Silberlösung reduzieren und mit alkoholischem Kali sich intensiv gelb bis rotbraun färben. Die Spaltungssäure zeigt beide

[1]) Diese Annalen 319, 144ff. (1901).

Digitized by Google

Eigenschaften in ausgesprochener Weise; außerdem reduziert sie Fehlingsche Lösung. Der Lage der ungesättigten Bindung in α,β-Stellung des Lactonringes entspricht insbesondere ihre mangelnde Fähigkeit, in Lösung Brom zu addieren. Sie gleicht in dieser Hinsicht dem $\Delta^{\alpha,\beta}$-Diphenylcrotonlacton Thieles. Auch ist sie gegen Permanganat etwas träge gleich diesem, während sie Wasserstoff gleich anderen analog konstituierten Verbindungen relativ leicht addiert unter Bildung der schon erwähnten Säure $C_7H_{10}O_4$. Letztere können wir jetzt als das *Lacton der γ-Oxy-β-methyladipinsäure,*

$$\begin{array}{l} CH_2\overset{\beta}{-}CH(CH_3)\overset{\gamma}{-}CH.CH_2.COOH \\ \quad\;\; CO\text{————}O \end{array},$$

ansprechen.[1])

Der Auffassung der Spaltungssäure als $\Delta^{\gamma,\beta}$-β-Methylcrotonlacton-γ-essigsäure entspricht ferner das Verhalten der Säure bei der *Kondensation mit Benzaldehyd in Gegenwart von organischen Basen.*

Nach J. Thieles Beobachtungen verhalten sich hierbei α,β- und β,γ-ungesättigte γ-Lactone verschieden, insofern nur die letzteren in Gegenwart von Anilin zu Benzalverbindungen sich kondensieren, während die ersteren dies nur bei anwesendem Piperidin tun. Die Ursache dieser auffallenden Verschiedenheit liegt in dem Umstande, daß Piperidin im Gegensatze zu Anilin die ungesättigte Gruppe aus der α,β- in die β,γ-Stellung verlagert. In Wirklichkeit kondensieren sich also nur die β,γ-ungesättigten Lactone, weil sie eine von zwei „reaktiven" Gruppen eingefaßte Methylengruppe enthalten:

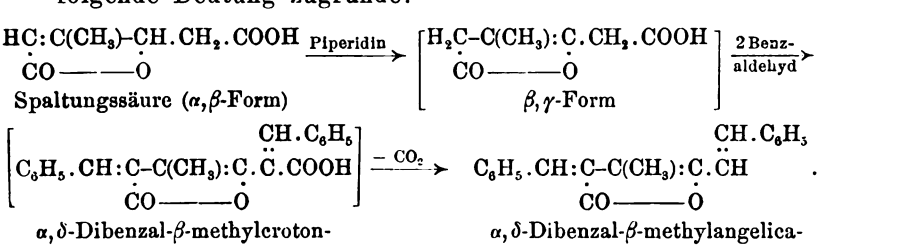
$$\underset{\alpha,\beta\text{-Lacton}}{HC{:}CH\text{–}CH\;(CO\text{—}O)} \xrightarrow{\text{Piperidin}} \underset{\beta,\gamma\text{-Lacton}}{H_2C\text{–}CH{:}C\;(CO\text{—}O)} \xrightarrow[\text{aldehyd}]{\text{Benz-}} \underset{\text{Benzallacton}}{C_6H_5.CH{:}C\text{–}CH{:}C\;(CO\text{—}O)}$$

Die Spaltungssäure wird nun in Gegenwart von Anilin nicht, wohl aber von Piperidin, mit Benzaldehyd

[1]) Die nähere Untersuchung der Säure bleibt vorbehalten.

Digitized by Google

kondensiert. Anstatt *einer* kondensierbaren Methylengruppe erhält man jedoch infolge der Verschiebung bei ihr deren *zwei* wegen der noch anwesenden Carboxylgruppe, und es *treten* deshalb auch *zwei Benzylidenreste ein.* Gleichzeitig spaltet sich *Kohlendioxyd* ab, so daß das Endprodukt den Charakter eines *neutralen Lactons* zeigt. Dementsprechend legen wir der Kondensation folgende Deutung zugrunde:



Der so entstehende Dibenzalkörper ist orangerot gefärbt.

B. Der Mechanismus der Ringspaltung des Nitrokresols.

Entsprechend ihrer Annahme, daß die Spaltungssäure Acetacrylsäure sei, haben Schultz und Löw auch den Verlauf der Zersetzung des Nitrokresols falsch gedeutet. In ihrer summarischen Gleichung:

$$2\,C_7H_7O_3N + 7\,H_2SO_4 = 2\,C_5H_6O_3 + (NH_4)_2SO_4 + 4\,H_2O + 6\,SO_2 + 4\,CO_2$$

nehmen sie an, daß sowohl die Nitrogruppe als auch die Schwefelsäure Sauerstoff abgeben, und lassen deshalb Ammoniak und schweflige Säure als Nebenprodukte auftreten. Zugleich sollen zwei Kohlenstoffatome des Nitrokresols in Form von Kohlendioxyd verschwinden.

Wir haben dagegen durch quantitative Versuche festgestellt, daß höchstens Spuren von Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd bei der Reaktion frei werden. Daraus folgt, daß die Schwefelsäure sich an der Oxydation nicht beteiligt. Das Ausbleiben von Kohlendioxyd stimmt eben vollkommen zu unserer Auffassung, daß die Kohlen-

Digitized by Google

stoffkette nicht gekürzt wird, und zu der ursprünglich von Schultz aufgestellten Formel $C_7H_8O_4$.

Auch Ammoniak entsteht nach unseren Beobachtungen nicht primär. Wohl aber *Hydroxylamin*, daß wir sicher nachweisen konnten, wenngleich es nicht möglich war, nennenswerte Quantitäten davon zu isolieren.

Wenn aber Hydroxylamin das Reduktionsprodukt der Nitrogruppe ist, so bedarf die neu aufzustellende Gleichung nur noch der Hinzunahme von 2 Mol. Wasser, um überraschend einfach zu werden. Wir formulieren den Spaltungsvorgang jetzt folgendermaßen:

$$\underset{\text{Nitrokresol}}{C_7H_7O_3N} + 2H_2O = \underset{\text{Spaltungssäure}}{C_7H_6O_4} + NH_2.OH$$

und schreiben der Schwefelsäure eine rein hydrolytische Wirkung zu.

Natürlich muß nun auch an Stelle des alten strukturellen Schemas, demzufolge die Aufspaltung mit einer Loslösung von zwei Ringkohlenstoffatomen samt der Nitrogruppe und einer Aufnahme von zwei Sauerstoffatomen durch den Torso verknüpft ist, eine neue Formulierung treten. Diese gestaltet sich komplizierter als die alte, weil sie auf die Einzelphasen des Prozesses näher eingeht. Denn das Auftreten von Hydroxylamin fordert zur Annahme von Zwischenformen heraus, die sowohl die Bildung dieser Base verständlich machen, als auch in genetische Beziehung zum Ausgangskörper gesetzt werden können.

Wir denken dabei an die bekannten Hydroxamsäuren, die sich leicht aus den Isoformen der Nitrokörper durch Umlagerung bilden und ihrerseits leicht in Hydroxylamin und Carboxylverbindungen zerfallen[1]):

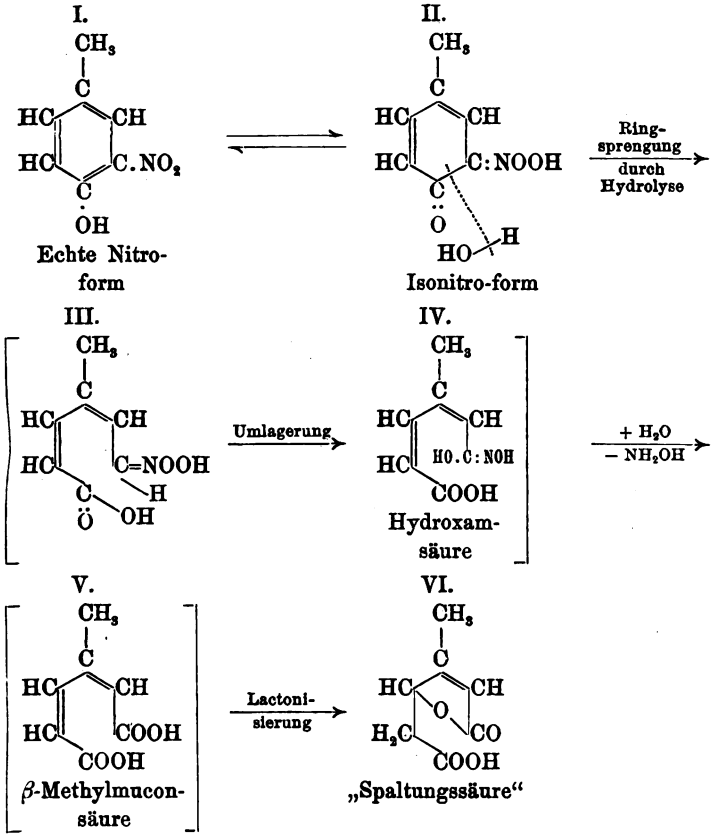
$$HC{:}NOOH \longrightarrow HO.C{:}NOH \longrightarrow HO.C{:}O + NH_2.OH.$$

Es fragt sich nur, ob man dem Nitrokresol im vorliegenden Falle die Isoform zulegen darf. Dies scheint berechtigt, weil die (gelben) Orthonitrophenole mit ver-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 613 (1899).

Digitized by Google

tiefter Farbe (rot) in Schwefelsäure sich lösen, was nach Hantzsch als ein Symptom einer partiellen Tautomerisation („merochromo"-Verbindungen) anzusehen ist. Somit dürfte der Reaktionsverlauf wohl am besten durch das nachstehende Formelschema wiedergegeben werden:



Die Mehrzahl dieser Umwandlungen ist einleuchtend, nur scheinen uns die Übergänge II—III und V—VI noch einiger erläuternder Worte zu bedürfen. II—III ist nämlich der Augenblick der Ringsprengung, und es taucht die Frage auf, ob denn analoge Vorgänge bekannt sind, bzw. ob der Pseudonitrophenolform ähnliche Atomgruppierungen durch Schwefelsäure spaltbar sind.

Digitized by Google

Das trifft nun in Wirklichkeit zu, wenn auch in dem zum Vergleich herangezogenen Falle die Art der Zerlegung noch nicht völlig aufgeklärt ist. Aber Tatsache ist, daß *Isonitroacetophenon* durch konz. Schwefelsäure in der Kälte sofort in *Benzoesäure* und einen seiner Natur nach noch nicht ermittelten Rest zerfällt[1]), und es liegt nahe, auch hier der Schwefelsäure die Rolle des hydrolytisch wirkenden Agens zuzuschreiben:

$$\begin{array}{l} \mathrm{HO-} \\ \mathrm{C_6H_5.C:O-} \end{array} \begin{array}{l} \mathrm{-H} \\ \mathrm{-CH:NOOH} \end{array} \longrightarrow \mathrm{C_6H_5COOH}.$$

Isonitroacetophenon

Eine derartige Erklärung gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn wir uns erinnern, daß auch α-Diketone und deren Monoxime unter der Wirkung von Wasser bzw. starker Salzsäure analog zerlegt werden[2]):

$$\begin{array}{l} \mathrm{HO-} \\ \mathrm{R.C:O-} \end{array} \begin{array}{l} \mathrm{-H} \\ \mathrm{-C:O.R} \end{array} \qquad \begin{array}{l} \mathrm{HO-} \\ \mathrm{R.C:O-} \end{array} \begin{array}{l} \mathrm{-H} \\ \mathrm{-C(:N.OH).R.} \end{array}$$

Was weiter den Übergang V—VI des obigen Formelschemas angeht, so läßt sich die Annahme, daß man an Stelle der primär gedachten Methylmuconsäure oder Isoprendicarbonsäure eine Lactonsäure erhält, mit der Erscheinung in Parallele setzen, daß auch die *diphenylierte Muconsäure*,

$$\mathrm{COOH.CH:C(C_6H_5).C(C_6H_5):CH.COOH},$$

in freiem Zustande nicht existenzfähig ist, sondern aus Salzen oder Estern abgeschieden sich sofort lactonisiert.[3])

Im Anschlusse an die obige Formelübersicht lassen wir zur genaueren Orientierung eine Zusammenstellung der wichtigeren Umwandlungen folgen, aus denen sich der Konstitutionsbeweis für die Spaltungssäure herleitete.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 604 (1899).

[2]) Vgl. z. B. Ber. d. d. chem. Ges. 22, 2116, 2128 (1889).

[3]) a. a. O.

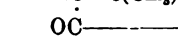
Digitized by Google

Digitized by Google

Als theoretisches Ergebnis der von Schultz gefundenen neuen Benzolringspaltung ist der vollgültige Beweis für die ausschließliche Bindung der sechs Kohlenstoffatome des Benzols im Sechseck zu verzeichnen. Formeln, die andere Bindungsweisen oder außer der Sechseckbindung noch Diagonalbindungen und dergleichen vorsehen, wie z. B. diejenige von Dewar, finden in *dieser* Spaltungsreaktion keine Stütze.

Experimenteller Teil.[1])

1. Darstellung, Bildungsweise und Eigenschaften der $\Delta^{\alpha,\beta}$-β-Methylcrotonlacton-γ-essigsäure,



Nach einer Reihe von Versuchen hat sich folgende Darstellungsweise für die Spaltungssäure als empfehlenswert ergeben:

200 g o-Nitro-p-kresol[2]) werden teelöffelweise in 600 g dauernd genau auf 110—115° erwärmte konz. Schwefelsäure unter stetigem Rühren während 2 Stunden eingetragen. Nach weiteren 20 Minuten wird abgekühlt und die Lösung langsam auf 1 kg zerstoßenes Eis gegossen. Nachdem dieses geschmolzen ist, wird mit Tierkohle 2 Stunden lang gerührt, die Lösung filtriert und mit Kochsalz gesättigt. Vier derart bereitete Portionen werden vereinigt und in einem gut funktionierenden Extraktionsapparat[3]) 5—6 Tage lang ununterbrochen mit Äther ausgezogen. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Säure in Krystallkrusten sich auszuscheiden. Ausbeute an Rohsäure z. B. 650, 682, 670 g aus 800 g Nitrokresol, oder 80—84 Proz. der Theorie.

---

[1]) Vgl. die Dissertationen von Robert Gilmour und Georg Will, Würzburg 1912 und 1913.

[2]) Die chemische Fabrik F. Raschig in Ludwigshafen hatte die Freundlichkeit, uns die erforderlichen Quantitäten dieses Körpers herzustellen.

[3]) Vgl. die Dissertation von G. Will.

Digitized by Google

Das Rohprodukt enthält so bereitet etwa 5 Proz. der schon von Schultz und Löw[1]) beobachteten stickstoffhaltigen Spaltungssäure, während die Genannten sie nur in einer Menge von etwa 0,3 Proz. erhielten. Von dieser etwas schwerer löslichen Verbindung scheidet man am besten so, daß man 100 g Rohsäure mit 200 ccm kochendem Wasser übergießt, rasch zum Sieden erhitzt, von der ungelösten stickstoffhaltigen Säure durch eine vorgewärmte Nutsche absaugt und das Filtrat durch Abkühlen zur raschen Krystallisation bringt — am besten durch Animpfen, weil die Säure leicht Krystallisationsverzögerung zeigt. Nach mehrmaligem Umlösen aus Wasser wird sie noch einige Male aus einer Mischung von 1 Tl. Alkohol und 3 Tln. Benzol krystallisiert; sie ist dann ganz farblos.

I. 0,2075 g gaben 0,4078 CO_2 und 0,0948 H_2O.
II. 0,2062 g „ 0,4064 CO_2 „ 0,0948 H_2O.
III. 0,1824 g „ 0,3586 CO_2 „ 0,0853 H_2O.

	Ber. für $C_7H_8O_4$	Gef. I	II	III
C	53,84	53,54	53,75	53,62
H	5,13	5,11	5,14	5,23

0,2556 g erhöhten den Siedepunkt von 19,0 g Äthylalkohol um 0,104.
0,2024 g erhöhten den Siedepunkt von 19,0 g Äthylalkohol um 0,083.

Ber. M 156 Gef. 149 147

Die älteren Angaben über die Eigenschaften der Säure sind durch die folgenden zu ergänzen:

Schmelzpunkt der Säure 130°. Sie reduziert ziemlich langsam Permanganat sowohl in schwefelsaurer als sodaalkalischer Lösung. Brom wird einer quantitativen Prüfung zufolge innerhalb 24 Stunden von 0,285 g Säure, gelöst in 50 ccm Chloroform, bei 15° in nicht nachweisbarer Menge absorbiert; desgleichen nicht in Eisessiglösung unter Lichtabschluß. Die Säure färbt sich mit

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

Alkalien gelb. Sie reduziert Fehlingsche Lösung, ammoniakalische Silberlösung und alkalische Mercuronitratlösung. Sie löst sich bei 18° in einer Menge von 0,264 g in 30 ccm Chloroform. Mit Phenylhydrazin in ätherischer Lösung zusammengebracht gibt sie kein Phenylhydrazon.

Titration der Lactonsäure. Bei raschem Operieren erweist sie sich als einbasisch.

0,3563 g Säure neutralisieren sich mit 24,65 ccm einer Natronlauge, die 0,00371 g NaOH im Kubikzentimeter enthält.
Ber. 1 Na 24,63 ccm Gef. 24,65 ccm

0,3563 g brauchten 7,9 ccm einer Barytlösung, die 0,0257 $Ba(OH)_2$ im Kubikzentimeter enthält.
Ber. 7,6 ccm Gef. 7,9 ccm

Mit überschüssigem Alkali mehrere Stunden in Berührung, neutralisiert sie davon zwei Äquivalente.

Eine Lösung von 0,624 g Säure in 10 ccm n-Kalilauge brauchte nach 6stündigem Stehen in der Kälte zur Rücktitration 2,15 ccm n-HCl-Lösung.
Ber. 2 K 8,0 ccm Gef. 7,85 ccm

Silbersalz der Lactonsäure. Durch Versetzen der Lösung des Mononatriumsalzes mit Silbernitratlösung. Gelblicher, mikrokrystallinischer Niederschlag.

0,3188 g gaben 0,1318 Ag.

	Ber. für $C_7H_7O_4Ag$	Gef.
Ag	41,06	41,34
M	156	151

Ester der Lactonsäure.

Dieselben entstehen, wenn man entweder das Silbersalz mit Jodalkylen umsetzt oder die Säure mit 0,5 Proz. Chlorwasserstoff enthaltendem Alkohol höchstens 2 Stunden lang auf dem Wasserbade kocht. In letzterem Falle übersteigt die Ausbeute meist nicht 80 Proz. der Theorie, weil kleine Mengen der im theoretischen Teile genannten Ester nebenher gebildet werden.

Methylester, $C_7H_7O_4.CH_3$. Siedep. 180° unter 13 mm Druck; erstarrt nach der Destillation zu feinen farb-

Digitized by Google

losen Nadeln vom Schmelzp. + 36—37°. Der Ester ist etwas wasserlöslich.

0,2034 g gaben 0,4183 CO_2 und 0,1060 H_2O.

0,4848 g erhöhten den Siedepunkt von 19,0 g Äthylalkohol um 0,176°.

	Ber. für $C_8H_{10}O_4$	Gef.
C	56,47	56,19
H	5,88	5,83
M	170	166

Methoxylzahl: 0,3334 g Ester gaben 0,4468 AgJ.

Ber. $1OCH_3$ 18,2 Gef. 17,6

Der Ester verbraucht bei der Verseifung mit Barytlösung 2 Äqu.-Gew. Alkali.

0,3398 g verbrauchten 14,6 ccm einer Barytlösung, die im Kubikzentimeter 0,0247 g $Ba(OH)_2$ enthielt.

Ber. 13,8 ccm Gef. 14,6 ccm

Äthylester, $C_7H_7O_4.C_2H_5$. Dickliche, farblose Flüssigkeit vom Siedep. 183—185° unter 13 mm Druck. Spez. Gew. $D_4^{20} = 1{,}153$.

0,2832 g gaben 0,606 CO_2 und 0,1634 H_2O.

0,3115 g erhöhten den Siedepunkt von 19,0 g Äthylalkohol um 0,1°.

	Ber. für $C_9H_{12}O_4$	Gef.
C	58,69	58,36
H	6,52	6,45
M	184	188

Äthoxylzahl: 0,3324 g gaben 0,4442 AgJ.

Ber. $1OC_2H_5$ 24,5 Gef. 25,5

Feststellung der bei der Ringspaltung auftretenden Gase und des Hydroxylamins.

In einem kleinen geschlossenen Apparat mit Zutropfvorrichtung und Gasabführungsrohr wurden Lösungen von je 6 g Nitrokresol in 10 g Schwefelsäure zu 10 g auf 110—115° erwärmter Schwefelsäure langsam hinzugegeben, und 2 Stunden lang erhitzt. Das Gasabführungsrohr wurde zur Bestimmung des *Kohlendioxyds* mit mit Kupferchlorür, Permanganatlösung und konz. Schwefelsäure der Reihe nach beschickten Waschflaschen und

Digitized by Google

einem Kaliapparat, zur Bestimmung des *Schwefeldioxyds* mit Natriumbicarbonat enthaltenden Vorlagen, zum Nachweise des *Kohlenoxyds* mit einem Kalilauge enthaltenden Eudiometer verbunden. Die freiwerdenden Gase wurden in den beiden ersten Fällen durch einen Luftstrom, im letzteren durch einen Kohlensäurestrom übergetrieben. An entwickelten Gasen wurde quantitativ nachgewiesen: CO_2 = 0,0465 g, SO_2 = 0,0029 g, CO = 6,7 ccm. Es traten also alle drei Gase in zur Berücksichtigung bei der Reaktionsgleichung durchaus unzureichenden Mengen auf.

Zum Nachweise des *Hydroxylamins* wurde eine aus 3 g Nitrokresol bereitete Schwefelsäurezersetzungslösung mit Alkali übersättigt und destilliert. Es ging eine geruchlose, mit Säuren nebelbildende Base über, deren wäßrige Lösung Fehlingsche Lösung und Silberlösung reduzierte. Mit Benzoylchlorid und Natriumacetat geschüttelt, gab sie nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure auf Zusatz von Eisenchlorid eine intensive Rotviolettfärbung (*Benzhydroxamsäurereaktion* von Bamberger). Die gleiche Farbenerscheinung gab auch die gereinigte Rohlösung.

Erst nach längerem Destillieren der mit Alkali versetzten Lösungen beobachtet man das Auftreten von Ammoniak, das auch von Schultz und Löw erkannt wurde. Wir halten es aber nicht für die primär auftretende Base.

2. Die zweibasische Säure $C_7H_{10}O_5$,
$COOH.CH{=}C(CH_3){-}CH(OH).CH_2.COOH$ oder
$COOH.CH_2{-}C(CH_3){=}C(OH).CH_2.COOH$ bzw.
$COOH.CH_2{-}CH(CH_3){-}CO.CH_2.COOH$.

Die Konstitution der einzelnen Derivate dieser in freiem Zustande bisher nicht isolierten Säure bedarf im einzelnen noch der genaueren Sicherstellung.

Die Alkalisalze der Säure liegen vor in Lösung, wenn die Säure mit mindestens der 2 Äqu.-Gew. entsprechenden Menge eines Alkalis eine Zeitlang in Berührung bleibt.

Digitized by Google

Setzt man eine so erhaltene und von überschüssigem Alkali durch Neutralisation mit Salpetersäure befreite Lösung mit Silbernitrat um, so entsteht das *Disilbersalz*. Es bildet einen gelblichen, flockigen Niederschlag, der nach dem Absaugen im Exsiccator über Phosphorpentoxyd zu einer amorphen, bräunlichen Masse eintrocknet.

0,7918 g gaben 0,4368 Ag.

	Ber. für $C_7H_8O_5Ag_2$	Gef.
Ag	55,6	55,1

Bariumsalz Es wurde nicht in Substanz isoliert, sondern sein Vorhandensein nur so nachgewiesen, daß in einer durch Stehenlassen mit überschüssigem Baryt erhaltenen Lösung der Lactonsäure, aus der der Überschuß der Base durch Kohlensäure ausgefällt war, die Barytmenge bestimmt wurde. Zu diesem Zwecke wurde die aus einer genau gewogenen Menge Säure bereitete Lösung auf ein Normalmaß aufgefüllt, ein aliquoter Teil davon genommen und eingedampft.

0,4622 g Rückstand gaben 0,2462 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_7H_8O_5Ba$	Gef.
Ba	44,33	44,08

Das Salz zersetzt sich sehr leicht unter Abscheidung von Bariumcarbonat.

Ester der zweibasischen Säure $C_7H_{10}O_5$.

Durch Umsetzung des eben erwähnten Silbersalzes mit Jodmethyl scheinen, auch konstitutionell, die gleichen Ester zu entstehen, wie wenn man die Lactonsäure mit 10 Proz. Chlorwasserstoff enthaltenden Alkoholen kocht. Auf beiden Wegen, und zwar namentlich dem ersteren, sind jedoch die Ausbeuten wenig befriedigend. Sie steigen, wenn man statt der freien Lactonsäure deren *Ester* mit dem entsprechenden Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff der genannten Konzentration 3—4 Stunden lang auf dem Wasserbade gelinde kocht.

Methylester, $C_7H_8O_5(CH_3)_2$. Flüssigkeit ohne besonderen Geruch, Siedep. 146—148° unter 12 mm Druck. Spez. Gew. $D_4^{20} = 1{,}145$.

Digitized by Google

0,2586 g gaben 0,5081 CO_2 und 0,1582 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{14}O_5$	Gef.
C	53,46	53,59
H	6,93	6,84

Äthylester, $C_7H_8O_5(C_2H_5)_2$. Dickliche Flüssigkeit, Siedep. 152—154° unter 10 mm Druck. Spez. Gew. $D_4^{20} = 1{,}077$.

0,2032 g gaben 0,4238 CO_2 und 0,1446 H_2O.
0,2230 g erhöhten den Siedepunkt von 19,0 g Äthylalkohol um 0,063°.

	Ber. für $C_{11}H_{18}O_5$	Gef.
C	57,39	56,88
H	7,82	7,96
M	230	214

Äthoxylzahl: 0,3088 g Ester gaben 0,6012 AgJ.
Ber. $2OC_2H_5$ 39,0 Gef. 37,3

Die Ester der Säure $C_7H_{10}O_5$ lösen metallisches Natrium unter Wasserstoffentwicklung. Mit Eisenchlorid geben sie eine sich allmählich vertiefende weinrote Färbung. Mit wäßrigem Kupferacetat geschüttelt, nehmen sie eine olivgrüne Färbung an, schwache Färbungen treten auch mit Nickel- und Kobaltacetat auf. Dennoch konnte bis jetzt irgend eine Metallverbindung nicht gefaßt werden. Die Ester entfärben momentan Brom in Schwefelkohlenstofflösung, im ersten Augenblicke anscheinend unter reiner Addition; sehr rasch aber erfolgt Substitution unter Freiwerden von Bromwasserstoff. Wir haben diesen Vorgang genauer verfolgt und gefunden, daß ziemlich genau 2 Atome Brom unter Substitution eintreten. (Näheres in der Dissertation von R. Gilmour.)

0,2666 g Diäthylester banden beim allmählichen Versetzen mit einer $^n/_3$-Brom-Chloroformlösung 0,1898 g Brom, wobei 0,1520 g Bromwasserstoff entwickelt wurden. Dem gebundenen Brom entsprechen 0,4532 g dibromierter Ester, $C_{11}H_{16}O_5Br_2$, worin 41,25 Proz. Br enthalten sind. Aus der als gebunden ermittelten Menge und dem Ge-

Digitized by Google

wicht der errechneten Menge dibromierten Esters ergeben sich 41,79 Proz.

Beim Verseifen der Ester mit kochender Barytlösung findet andauernde Abscheidung von Bariumcarbonat statt; dampft man das Filtrat davon ein, so hinterbleibt ein gummiartiger Rückstand, der bei 110° getrocknet angenähert den Bariumgehalt des methyllävulinsauren Bariums besitzt.

0,4062 g Salz gaben 0,2424 $BaSO_4$.

	Ber. für $(C_6H_9O_3)_2Ba$	Gef.
Ba	34,68	35,10

3. β-Methyllävulinsäure, $CH_3CO.CH(CH_3)CH_2.COOH$.

Für die Darstellung dieser Säure in reinem Zustande und in guter Ausbeute ist in der Ringspaltung des o-Nitro-p-kresols ein sehr bequemer Weg gefunden. Man kann nämlich die Isolierung der Lactonsäure umgehen, indem man die Schwefelsäure-Zersetzungslösung durch Kochen mit überschüssiger Barytlösung gleichzeitig von Schwefelsäure befreit und die Lacton-Ketonspaltung zu Methyllävulinsäure vornimmt und diese in bekannter Weise abscheidet.

Aus vorher isolierter Lactonsäure entsteht die Methyllävulinsäure in einer Ausbeute von annähernd 90 Proz. der Theorie. Sie läßt sich durch Destillation unter vermindertem Drucke reinigen, ohne dabei in nennenswerter Weise ins Lacton überzugehen. Die Säure siedet unter 14 mm Druck bei 140—141°, unter 13 mm bei 139°. Sie erstarrt in reinem Zustande zu großen blättrigen Krystallen, die bei + 31,5° sich verflüssigen, und ist in Aussehen und Eigenschaften der gewöhnlichen Lävulinsäure außerordentlich ähnlich.

0,1850 g gaben 0,3764 CO_2 und 0,1281 H_2O.

	Ber. für $C_6H_{10}O_3$	Gef.
C	55,38	55,49
H	7,69	7,74

Digitized by Google

Titration: 0,1725 g Säure neutralisierten 13,2 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge; ber. 13,27 ccm.

Refraktion: $n_D^{17} = 1{,}44431$; $d_4^{17} = 1{,}0932$.

Ber. $M_D = 31{,}57$ Gef. $M_D = 31{,}61$.

Phenylhydrazon, $CH_3.C(:NNH.C_6H_5)CH(CH_3)CH_2COOH$.

Aus 1,3 g Säure und 1 g Phenylhydrazin in 5 ccm Toluol bei Zimmertemperatur. Farblose, leicht zersetzliche Blättchen vom Schmelzp. 125°.

0,1479 g gaben 16 ccm Stickgas bei 17° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{16}O_2N_2$	Gef.
N	12,73	12,53

Man kann das Phenylhydrazon auch aus der Methylcrotonlactonessigsäure erhalten, wenn man ihren Lactonring zunächst durch Stehenlassen mit überschüssigem Alkali aufspaltet, dann die Lösung mit Essigsäure ansäuert und mit Phenylhydrazinacetat versetzt. Sobald letzteres hinzukommt, beginnt das Hydrazon unter Entwicklung von Kohlensäurebläschen sich abzuscheiden.

0,1627 g gaben 17,7 ccm Stickgas bei 18° und 750 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	12,72	12,59

Nitrophenylhydrazon. Aus 0,5 g Säure und einer Lösung von 0,5 g Nitrophenylhydrazin in 50prozentigem Eisessig. Goldgelbe Nadeln aus Äther. Schmelzp. 168 bis 169°.

Semicarbazon, $CH_3.C:(NNH.CO.NH_2)CH(CH_3)CH_2COOH$.

Hinsichtlich dieser Verbindung fanden wir eine Unstimmigkeit mit einer Angabe von Blaise.[1]) Dieser gibt nämlich in einer vorläufigen Mitteilung den Schmelzpunkt des Semicarbazons mit 197° an, während wir denselben zu 178—179° bestimmten, gleichgültig, ob wir von aus Nitrokresol erhältlicher oder von synthetischer β-Methyllävulinsäure ausgegangen waren. Auch fanden wir den Mischschmelzpunkt unserer beiden Semicarbazone unver-

[1]) Compt. rend. **130**, 1718 (1900).

Digitized by Google

ändert. Blaise scheint also eine andere Verbindung unter den Händen gehabt zu haben. Dieser Verdacht wird durch seine Bemerkung, daß sie sich nur schwer bilde, verstärkt, weil nach unseren Beobachtungen das Semicarbazon sich sehr rasch und in sehr guter Ausbeute abscheidet. Blaise glaubt auf einem neuen synthetischen Wege die β-Methyllävulinsäure erhalten zu haben. Vielleicht hat er bei seiner Synthese eine andere Säure erhalten.

Das Semicarbazon entsteht glatt beim Zusammengeben von Säure und einer wäßrigen Lösung von Semicarbazidacetat und bildet in Wasser schwerlösliche Nädelchen.

0,1394 g gaben 27,2 ccm Stickgas bei 23° und 749 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_{13}O_3N_3$	Gef.
N	22,4	22,2

Ester der β-Methyllävulinsäure.

Man gewinnt dieselben direkt, wenn man nach dem von Schultz eingeschlagenen Verfahren Methylcrotonlactonessigsäure mit Alkohol und Schwefelsäure mehrere Stunden erhitzt. Hierbei wird, wie im theoretischen Teile erörtert worden ist, *ein* Molekül *Kohlendioxyd* in Freiheit gesetzt.

0,5378 g Lactonsäure wurden in einem mit Kühler, sowie Gas-Ein- und -Ausführungsrohr luftdicht versehenen, langhalsigen Kolben mit 1 g konz. Schwefelsäure und 5 ccm absolutem Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt. Die entweichenden Gase passierten Schwefelsäure und wurden dann in bekannter Weise unter Zuhilfenahme eines kohlensäurefreien Luftstromes quantitativ absorbiert und zur Wägung gebracht:

Ber. für 1 Mol. CO_2 0,1517 Gef. 0,1404

entsprechend einer Zerlegung von 92 Proz. der Theorie.

Methylester, $C_6H_9O_3.CH_3$. Bewegliche, farblose Flüssigkeit, die unter 758 mm Druck bei 199,7—200,2° (N.-Th.),

Digitized by Google

unter 10 mm bei 82—83°, unter 14 mm bei 85,2—85,5° (Bad 95°) siedet. Spez. Gew. $D_4^{20} = 1{,}022$.

I. 0,1720 g gaben 0,3670 CO_2 und 0,1318 H_2O.
II. 0,2724 g „ 0,5809 CO_2 „ 0,2047 H_2O.
III. 0,1865 g „ 0,3984 CO_2 „ 0,1416 H_2O.

0,322 g erniedrigten den Schmelzpunkt von 26,13 g Benzol um 0,44°.

0,5505 g erniedrigten den Schmelzpunkt von 26,13 g Benzol um 0,745°.

	Ber. für $C_7H_{12}O_3$	Gef. I	II	III
C	58,33	58,19	58,16	58,26
H	8,33	8,57	8,41	8,49
M	144	140	141,4	—

Molekularrefraktion (zum Vergleich mit der des festen Acetacrylsäuremethylesters bei 73° bestimmt): $n_D^{73} = 1{,}40518$; $d_4^{73} = 0{,}9786$.

Ber. $M_D = 36{,}19$ Gef. $M_D = 36{,}08$.

Aus synthetischer β-Methyllävulinsäure dargestellter Methylester siedete unter Atmosphärendruck bei 199 bis 200°.

Phenylhydrazon des Methylesters. Durch Vereinigung der Komponenten in Äther gewonnen. Farblose rhombische Krystalle vom Schmelzp. 88°. Sie sind in Äther, Methylalkohol und Toluol nicht leicht löslich, färben sich beim Liegen an der Luft bald gelblich und zerfließen zu einem braunen Öl.

Aus synthetischer Säure dargestelltes Hydrazon war vollkommen das gleiche (Mischprobe).

I. 0,1871 g gaben 0,4567 CO_2 und 0,130 H_2O.
0,2193 g „ 22,64 ccm Stickgas bei 19° u. 745 mm Druck.
II. 0,1415 g (synthetisches Phenylhydrazon) gaben 0,3454 CO_2 und 0,0973 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{18}O_2N_2$	Gef. I	II
C	66,67	66,57	66,57
H	7,69	7,78	7,69
N	11,97	11,83	—

p-Nitrophenylhydrazon. Goldgelbe Prismen aus Methylalkohol. Schmelzp. 147°.

Digitized by Google

Äthylester, $C_6H_9O_3.C_2H_5$. Dieser schon bekannte Ester ist der von Schultz und Löw fälschlicherweise für Acetacrylsäureäthylester gehaltene Körper. Siedepunkt 206° unter Atmosphärendruck. Spez. Gew. $d_4^{20} = 0{,}989$.

0,2000 g gaben 0,4444 CO_2 und 0,1602 H_2O.

0,2396 g erhöhten den Kochpunkt von 19,0 g Äthylalkohol um 0,09°.

0,3386 g erhöhten den Kochpunkt von 19,0 g Äthylalkohol um 0,125°.

	Ber. für $C_8H_{14}O_3$	Gef.
C	60,75	60,60
H	8,85	8,96
M	158	161 163

Äthoxylzahl: 0,3602 g gaben 0,5156 AgJ.

Ber. für $1OC_2H_5$ 28,4 Gef. 27,5

Beide Ester sind beständig gegen Brom in Chloroformlösung bei gewöhnlicher Temperatur. Sie sind dagegen gleich der freien Säure, gleichgültig auf welchem Wege diese gewonnen ist, nicht ganz widerstandsfähig gegen Permanganat. Dieser Umstand konnte natürlich Schultz und Löw zu der Täuschung führen, daß es sich um einen ungesättigten Ketonsäureester handle. Die Unbeständigkeit scheint in Verbindung zu stehen mit der Tatsache, daß auch gewisse Fettsäuren mit verzweigter Kette nicht vollkommen widerstandsfähig gegen Permanganat sind.

Bei der Verseifung erhielten wir das gummiartige Bariumsalz der β-Methyllävulinsäure.

0,3708 g (bei 110° getrocknet) gaben 0,2184 $BaSO_4$.

	Ber. für $(C_6H_9O_3)Ba$	Gef.
Ba	34,68	34,66

4. Acetylacrylsäure und deren Ester.

Zum Vergleichszwecke wurden über diese Säure außer den schon bekannten noch folgende Feststellungen gemacht bzw. bestätigt: Acetacrylsäure, nach Wolff[1])

[1]) Diese Annalen **264**, 257 (1891).

Digitized by Google

dargestellt durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus β-Bromlävulinsäure, schmilzt bei 125°. Sie besitzt keine reduzierenden Eigenschaften. 0,285 g Säure, gelöst in 50 ccm Chloroform, addieren in 2 Stunden die theoretische Menge Brom unter völliger Entfärbung bei 15°. Für die Gewinnung ihrer Ester in guter Ausbeute geht man, anstatt die freie Säure zu verestern, am besten den analogen Weg wie für die Darstellung der Säure, indem man aus den *Estern* der β-Bromlävulinsäure Bromwasserstoff abspaltet. Wir geben die Beschreibung der Darstellungsweise für den noch unbekannten

Acetacrylsäuremethylester, $CH_3CO.CH=CH.COOCH_3$.

150 g β-Bromlävulinsäuremethylester, aus der Säure durch Verestern mit 0,5 prozentigem Methylalkohol gewonnen[1]), werden zu einer Lösung von 150 g geschmolzenem Natriumacetat in 350 g Eisessig gegeben und auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Abscheidung von Natriumbromid erhitzt, was bis zu 12 Stunden dauern kann. Das von dem Niederschlage geschiedene Filtrat wird im Vakuum eingeengt, mit Äther versetzt und mit gesättigter Kochsalzlösung geschüttelt. Der Ätherrückstand liefert, der fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen, etwa 70—75 Proz. der Theorie an krystallisiertem Ester. Dieser bildet große rautenförmige Tafeln, die bei + 60° schmelzen und unter 14 mm Druck bei 85,2° (Bad 95°), unter Atmosphärendruck von 758 mm bei 196,8—197,3° (N.-Th.) sieden.

---

[1]) Der noch unbekannte flüssige Ester siedet bei 104—106° unter 13 mm Druck. Sein spez. Gew. ist $d_4^{2°} = 1{,}430$. (0,4237 g gaben 0,3802 g AgBr. Ber. für $C_6H_9O_3Br$: Br 38,27, gef. 38,21.)

Wir haben bei dieser Gelegenheit auch die Methylester der *β,δ-Dibromlävulinsäure* [Flüssigkeit vom Siedep. 144—146° unter 12 mm Druck, spez. Gew. $d_4^{2°} = 1{,}811$ (0,3628 g gaben 0,4746 AgBr, ber. Br 55,55, gef. 55,67)] und der *α-Bromlävulinsäure* [farblose, leicht dunkelnde Flüssigkeit vom Siedep. 86—88° unter 12 mm (0,4427 g 0,3935 g AgBr, ber. für $C_6H_9O_3Br$: Br 38,27, gef. 37,85)] durch katalytische Veresterung der entsprechenden Säuren bereitet.

Digitized by Google

0,1687 g gaben 0,3461 CO_2 und 0,0948 H_2O.
0,2838 g drückten den Gefrierpunkt von 26,97 g Benzol um 0,42° herab.
0,3005 g drückten den Gefrierpunkt von 26,97 g Benzol um 0,44° herab.

	Ber. für $C_6H_8O_3$	Gef.	
C	56,25	55,95	
H	6,25	6,29	
M	128	125	127

Refraktion (bei 73° bestimmt): $n_D^{73} = 1{,}43392$; $d_4^{73} = 1{,}046$.
Ber. $M_D = 31{,}105$, gef. $M_D = 31{,}864$.

Die große Exaltation rührt natürlich von der konjugierten Gruppierung O:C.C=C.C:O her.

Phenylhydrazon des Methylesters,
$CH_3C(:NNHC_6H_5)CH{=}CH.COOCH_3$.

Aus 2 g Ester und 1,7 g Phenylhydrazin in 10 ccm Äther unter Kühlung. Goldgelbe, luftbeständige, rautenförmige Krystalle aus Toluol. Schmelzp. 156°.

0,174 g gaben 0,4202 CO_2 und 0,0991 H_2O.
0,246 g „ 27,22 ccm Stickgas bei 18° und 741 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_2N_2$	Gef.
C	66,05	65,86
H	6,42	6,37
N	12,85	12,66

5. β,γ-Dimethylcrotonlactone (Methylangelicalactone).

Die aus Nitrokresol gewonnene β-Methyllävulinsäure gibt bei der Destillation unter Luftdruck ein bei 234 bis 238° siedendes, sodaunlösliches Methylangelicalacton. Aus synthetischer Säure auf die gleiche Weise dargestellt hatte das Lacton den Siedep. 233—237°.

I. 0,2066 g (aus Nitrokresol-Methyllävulinsäure) gaben 0,4863 CO_2 und 0,1338 H_2O.
II. 0,1886 g (aus synthetischer Säure) gaben 0,4430 CO_2 und 0,1232 H_2O.

	Ber. für $C_6H_8O_2$	Gef. I	Gef. II
C	64,28	64,18	64,05
H	7,12	7,24	7,31

Digitized by Google

Kocht man das Lacton mit Barytlösung 2 Stunden lang und engt die von überschüssigem Baryt durch Kohlensäure befreite Lösung ein, so erhält man ein gummiartiges Bariumsalz von der Zusammensetzung des methyllävulinsaures Salzes.

0,3624 g (bei 110° getrocknet) gaben 0,2130 $BaSO_4$.
0,3726 g gaben 0,4900 CO_2 und 0,1480 H_2O.

	Ber. für $(C_6H_9O_3)_2Ba$	Gef.
Ba	34,68	34,60
C	36,45	35,89
H	4,55	4,44

Anstatt von der Methyllävulinsäure auszugehen, kann man auch von der Methylcrotonlactonessigsäure (der Spaltungssäure) aus direkt zu den Methylangelicalactonen — denn in diesem Falle erhielten wir deren zwei — gelangen, indem man diese Säure mit 20 prozentiger Schwefelsäure kocht. Hierbei wird, da sich intermediär β-Methyllävulinsäure bildet, genau 1 Mol. Kohlendioxyd frei, wie folgender Versuch zeigt:

2,659 g Spaltungssäure wurden mit 20 ccm 20 prozentiger Schwefelsäure 4 Stunden lang in einem geschlossenen Apparat gekocht und die entweichende Kohlensäure in bekannter Weise aufgefangen. Ber. CO_2 0,7499 g, gef. 0,7335 g.

Ein größerer Versuch, bei dem 70 g Lactonsäure mit 500 g der gleichen Schwefelsäure 15 Stunden lang unter Rückfluß gekocht wurden, lieferte beim Ausäthern der mit Kochsalz gesättigten Flüssigkeit 49 g Rohöl. Nach dem Trocknen gab dieses, unter einem Druck von 13 mm fraktioniert, die Siedeabschnitte:

I. 8,0 g vom Siedep. 87—89° (Bad 125°).
II. 23,9 g „ „ 113—116° („ 135—140°).
III. 1,8 g „ „ über 120° („ 140—155°).

Fraktion II destillierte weiterhin bei 114—115° unter 13 mm, bei 110° (Thermometer ganz im Dampf) unter 10 mm Druck.

Es liegen also zwei scharf durch ihren Siedepunkt unterschiedene Fraktionen vor, die die gleiche analy-

Digitized by Google

tische Zusammensetzung zeigten. Auch waren ihre Reaktionen fast alle dieselben. Wir unterscheiden die beiden Lactone als „a"- und „b".

Lacton „a" (Fraktion I). Wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von würzigem Geruche. Erstarrt beim Abkühlen in Kältemischung und schmilzt dann bei — 12°. Etwas löslich in Wasser, aussalzbar, löst sich nicht in Sodalösung. Färbt sich mit alkoholischer Kalilauge gelb. Entfärbt Permanganat und reduziert Fehlingsche und ammoniakalische Silberlösung. Unter gewöhnlichem Drucke beginnt es von 201° ab zu destillieren; der Siedepunkt steigt aber rasch bis etwa 230°. Es scheint dabei eine Umlagerung in das eingangs dieses Kapitels erwähnte Lacton vom Siedep. 233—237° (die „b"-Form) stattzufinden.

0,2152 g gaben 0,5062 CO_2 und 0,1359 H_2O.

	Ber. für $C_6H_8O_2$	Gef.
C	64,28	64,15
H	7,14	7,06

Molekularrefraktion: $n_D^{20} = 1{,}45452$; $d_4^{20} = 1{,}0563$.

Ber. $M_D = 28{,}89$, gef. $M_D = 28{,}75$.

Beim zweitägigen Stehen mit überschüssigem Alkali nimmt es davon ein Äqu.-Gewicht auf.

0,3416 g, mit 40 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge 2 Tage lang in Berührung, hatten davon neutralisiert 30,66 ccm, ber. 30,80 ccm.

Lacton „b" (Fraktion II, Siedep. $114—115^0{}_{13\text{ mm}}$, $110^0{}_{10\text{ mm}}$). Flüssigkeit von im allgemeinen gleichen Eigenschaften wie Form „a", Geruch etwas schwächer. Erstarrt jedoch nicht in Eis-Kochsalzmischung; gibt mit Salpetersäure oxydiert *Oxalsäure.*

0,1750 g gaben 0,4122 CO_2 und 0,1107 H_2O.

	Ber. für $C_6H_8O_2$	Gef.
C	64,28	64,24
H	7,14	7,08

Molekularrefraktion: $n_D^{20} = 1{,}46439$; $d_4^{20} = 1{,}0613$.

Ber. $M_D = 28{,}89$, gef. $M_D = 29{,}14$.

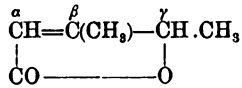
Digitized by Google

Form „b“ zeigt also gegenüber seinem Isomeren eine deutliche Exaltation von 0,39.

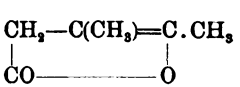
Beim Stehen der wäßrigen Lösung mit überschüssigem Alkali wird ebenfalls ein Äqu.-Gewicht davon aufgenommen.

0,3582 g, mit 42 ccm $^{n}/_{10}$-Natronlauge 2 Tage lang in Berührung gelassen, verbrauchten 31,92 ccm, ber. 32,0 ccm.

Die Isomerie der beiden Dimethylcrotonlactone ist offenbar die gleiche wie die der bekannten beiden homologen *Angelicalactone*, d. h. sie ist bedingt durch die verschiedene Lage der ungesättigten Bindung. Einen Anhaltspunkt gibt hier die Oxalsäurebildung und die Exaltation von Lacton „b“, denn beides weist auf die Gruppe C:C.C:O hin. Somit wird man Lacton „a“ als die $\Delta^{\beta,\gamma}$-, Lacton „b“ als die $\Delta^{\alpha,\beta}$-Modifikation buchen.



„b“-Form, Siedep. 233—237°, 114—115°$_{15\ mm}$



„a“-Form, Siedep. 87—89°$_{13\ mm}$, Schmelzp. −12°

6. Abbau der β-Methyllävulinsäure zu Methylbernsteinsäure.

In eine Lauge, bereitet aus 45 g Ätzkali, 200 g Wasser und 150 g Eis, wurden langsam 56 g Brom gegeben und dann unter Rühren tropfenweise 12,8 g β-Methyllävulinsäuremethylester aus Nitrokresol. Es schied sich rasch Bromoform ab, das abgehoben, getrocknet und gewogen wurde (15 g, Siedep. 151°). Nach Zerstörung des überschüssigen Hypobromits wurde sodann die wäßrige Lösung eingeengt, angesäuert und ausgeäthert. Ätherrückstand waren 6,5 g Brenzweinsäure, die nach dreimaligem Umlösen aus Chloroform bei 112° gleich der Methylbernsteinsäure schmolzen und sich als identisch mit dieser erwiesen (Mischprobe). Die Säure war gegen Brom und Permanganat beständig.

Digitized by Google

0,1602 g gaben 0,2665 CO_2 und 0,0878 H_2O.

	Ber. für $C_5H_8O_4$	Gef.
C	45,45	45,37
H	6,06	6,12

Titration: 0,1982 g Säure neutralisierten 30,09 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge; die zweibasische Säure verlangt 30,0 ccm.

7. Reduktion der Methylcrotonlactonessigsäure.

Die Reduktion führt zu verschiedenen Produkten, weil, wie gezeigt worden ist, die Säure durch Alkalien wie auch durch Säuren schon bei niederer Temperatur in andere reduzierbare Säuren sich umwandelt. Die Reduktionen müssen deshalb unter Beachtung von Vorsichtsmaßregeln ausgeführt werden.

Wir haben vorerst nur die für den Konstitutionsbeweis wichtigen Reduktionsprodukte berücksichtigt.

a) *γ-Oxy-β-methyladipinsäurelacton*,

$$\begin{array}{l} H_2C\text{—}CH(CH_3)\text{—}CH.CH_2.COOH \\ \quad\ CO\text{———}O \end{array}$$

Zu einer mit Soda genau neutralisierten Lösung von 25 g Spaltungssäure in 300 g Wasser wurden in vier Portionen 400 g 2,5 prozentiges Natriumamalgam unter sehr guter Kühlung und Rühren eingetragen. Zugleich wurde durch Einleiten eines lebhaften Stromes Kohlendioxyd das Auftreten freien Alkalis verhütet. Nach beendeter Reduktion wurde die Lösung vom Quecksilber getrennt, sauer gemacht, von einer in schwer löslichen Flocken sich ausscheidenden Säure (Schmelzp. etwa 249°) befreit und 12 Stunden lang mit Äther extrahiert. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels blieb ein Öl zurück (16,5 g), welches unter 14 mm Druck bei einer Temperatur von 205—210° destillierte und beim Digerieren mit Äther allmählich fest wurde. Nach dem Krystallisieren aus Äther schmolzen die erhaltenen feinen Nadeln bei 72°. Die Säure erwies sich als gesättigt.

Digitized by Google

0,2245 g gaben 0,4376 CO_2 und 0,1282 H_2O.

	Ber. für $C_7H_{10}O_4$	Gef.
C	53,16	53,16
H	6,33	6,39

Der Körper titriert sich typisch wie eine Lactonsäure.

0,0941 g neutralisierten bei raschem Operieren 6,03 ccm $^n/_{10}$-NaOH. Ber. für 1 Carboxyl 5,97 ccm.

0,0941 g, mit 15 ccm $^n/_{10}$-NaOH einen Tag lang stehengelassen, neutralisierten deren 11,91 ccm. Ber. für 2 Carboxyle 11,94 ccm.

Die Säure soll noch genauer untersucht werden.

b) *β-Methylhydromuconsäure.*

$COOH.CH_2.C(CH_3)=CH.CH_2.COOH$ (?).

Die Säure bildet sich bei der Reduktion der durch Alkali aufgespaltenen Methylcrotonlactonessigsäure, wie im theoretischen Teile dargelegt worden ist. 15 g Lactonsäure wurden bei Zimmertemperatur 4 Stunden lang mit 210 ccm n-KOH-Lösung stehen gelassen, darauf wurden 500 g 2,5prozentiges Natriumamalgam portionsweise unter guter Kühlung und andauerndem Rühren eingetragen. Durch Zutropfenlassen von Salzsäure wurde das freiwerdende Alkali abgestumpft, doch so, daß die Lösung immer noch alkalisch blieb. Nach beendeter Reduktion wurde die Lösung im luftverdünnten Raume auf etwa 100 ccm eingeengt, mit starker Salzsäure angesäuert und wiederholt ausgeäthert. Beim Abdampfen hinterbleiben von einem Öle durchsetzte Krystalle, die durch Absaugen von dem lactonartig riechenden, über 200° unter vermindertem Drucke siedenden und nicht näher untersuchten Öle getrennt wurden. Ausbeute 7 g. Die Säure schmilzt, aus einem Gemisch von Äther und Aceton umgelöst, bei 140°. Sie entfärbt Permanganat und in Eisessig gelöstes Brom und ist demgemäß ungesättigt. Da sie sich sofort zweibasisch titriert, so enthält sie zwei freie Carboxyle. Bei ihrer Oxydation mit Permanganat fanden wir als einziges Spaltungsprodukt Essigsäure,

Digitized by Google

was mit der in der obigen Formel angenommenen Lage der ungesättigten Bindung bestens übereinstimmt.

0,1984 g gaben 0,3856 CO_2 und 0,1142 H_2O.

	Ber. für $C_7H_{10}O_4$	Gef.
C	53,16	53,01
H	6,33	6,44

0,1635 g verbrauchten bei rascher Titration zur Neutralisation 20,65 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge. Ber. für 2 Carboxyle 20,69 ccm.

Diese der vorigen isomere Säure wird ebenfalls noch weiter untersucht werden.

β-Methyladipinsäure.

Entsprechend der in der Formel angenommenen Lage addiert die ungesättigte Gruppe der Methylhydromuconsäure direkt nur sehr schwer Wasserstoff. Wir haben aber im Interesse des Konstitutionsbeweises von einer Umlagerung durch Natronlauge vor der Reduktion vorerst abgesehen. Es bedurfte einer mehrwöchigen Einwirkung, um mit Hilfe der katalytischen Methode von Paal die Verbindung ganz zu reduzieren.

2,4 g mit Alkali genau neutralisierte Methylhydromuconsäure wurden in der Schüttelente in Gegenwart von 0,1 g Palladiumhydrosol mit Wasserstoff unter einem Überdruck von 1,5 Atmosphären in bekannter Weise behandelt. Nach etwa 3 Wochen kam die Absorption ganz zum Stillstand. Verbraucht wurden 365 ccm, während etwa 340 ccm sich berechnen. Das Plus rührt natürlich von einem kleinen, durch die nicht absolute Dichtigkeit der Apparatur während der langen Versuchsdauer verursachten Verluste her. Nach Ausflocken und Entfernen des Palladiums wurde die Säure ausgeäthert und in üblicher Weise verarbeitet. Zur Reinigung wurde sie mehrfach aus einem Gemisch von Chloroform und Benzol, sowie aus Wasser umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt der permanganatbeständigen Säure blieb schließlich bei 94° konstant. Zum Vergleiche stand uns ein Präparat einer inaktiven β-Methyladipinsäure aus den Farben-

Digitized by Google

fabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld[1]) zur Verfügung, das ebenfalls bei 94° schmolz. Der Vergleich (Mischprobe) ergab völlige Identität zwischen beiden Präparaten.

0,2111 g gaben 0,4052 CO_2 und 0,1392 H_2O.

	Ber. für $C_7H_{12}O_4$	Gef.
C	52,50	52,35
H	7,50	7,38

8. Oxydation der Methylcrotonlactonessigsäure.

a) *Mit Permanganat.*

Nach mehreren erfolglosen Versuchen, durch Oxydation mit Salpetersäure und Permanganat in saurer Lösung größere Spaltstücke der Säure als die meist auftretenden Essigsäure und Oxalsäure zu erhalten, ergab sich schließlich in der Permanganatoxydation in sodaalkalischer Lösung der richtige zur Erkenntnis der Lage der ungesättigten Bindung in der Spaltungssäure führende Weg.

0,75 g Lactonsäure wurden in 100 ccm 10 prozentiger Sodalösung aufgelöst. Dazu wurde bei Zimmertemperatur aus einer Bürette soviel einer 2 prozentigen Kaliumpermanganatlösung getropft, bis die Farbe eine Zeitlang bestehen blieb. Zugleich wurde ein lebhafter Kohlensäurestrom zur Abstumpfung des frei werdenden Alkalis eingeleitet. Nach Ansäuern mit Essigsäure wurde die entstandene Oxalsäure durch Chlorcalciumlösung gefällt und maßanalytisch in dem erhaltenen Niederschlag bestimmt.

Oxalsäure ber. 0,4327 g; gef. 0,3884 g.

Das schwach gelblich gefärbte, starke Reduktionsfähigkeit zeigende und kein Diacetyl enthaltende (!) Filtrat wurde nach dem Einengen im Vakuum durch Zugabe von Eisessig etwa 40 prozentig essigsauer gemacht, mit 3 g in Eisessig gelösten Phenylhydrazins versetzt und eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach

[1]) Wir sprechen der Firma an dieser Stelle für ihre Freundlichkeit nochmals unseren besten Dank aus.

Digitized by Google

etwa einer halben Stunde begann die sich rotfärbende Lösung unter Entwicklung von Kohlensäure einen gelben, flockigen Niederschlag abzuscheiden (0,25 g), der aus Benzol umgelöst feine, gelbe Nadeln bildete. Diese schmolzen bei 240° unter Zersetzung, d. h. bei der Schmelztemperatur des *Diacetylosazons*. Zur sicheren Identifizierung wurde die Mischprobe gemacht. Ferner oxydierten wir unser Osazon mit Eisenchlorid zu dem stahlblaue Nadeln bildenden Osotetrazon und beobachteten auch seine charakteristische Färbung mit Schwefelsäure.

0,1254 g gaben 22,9 ccm Stickgas bei 20° und 748 mm Druck.

Ber. für $C_{16}H_{28}N_4$ (Diacetylosazon)	Gef.
N 21,05	20,94

Die Bildung des Diacetylosazons ist charakteristisch nach Wolff[1]) für die mit wenig angenehmen Eigenschaften ausgestattete *β-Oxylävulinsäure*, die einen beim Erhitzen sich zersetzenden, äußerst wasserlöslichen Sirup bildet:

$$CH_3CO.CH(OH).CH_2.COOH + 2C_6H_5NHNH_2 =$$
$$CH_3.C(:N.NH.C_6H_5).C(:N.NH.C_6H_5).CH_3 + CO_2 + 2H.$$

Da das Diacetyl ursprünglich nicht vorhanden war, sondern eine Säure und, wie im theoretischen Teile erörtert worden ist, von den in Diacetyl zerfallenden Säuren nur Oxylävulinsäure bei der vorsichtigen Oxydation sich bilden kann, so hat die Säure hier ganz sicher vorgelegen. Die Oxydation ist nach der Gleichung

$$\begin{matrix} CH{=}C(CH_3){-}CH.CH_2.COOH \\ \dot{C}O\text{————}\dot{O} \end{matrix} + 3O + H_2O =$$
$$\begin{matrix} COOH \\ \dot{C}OOH \end{matrix} + CO(CH_3).CH(OH).CH_2.COOH$$

verlaufen.

In völligem Einklang mit dieser Deutung steht die

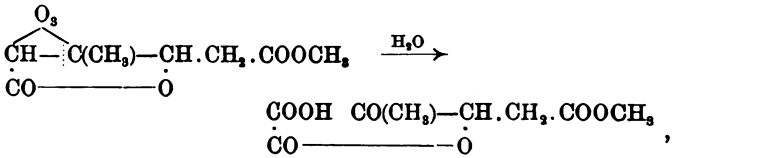
b) *Ozonspaltung des Methylcrotonlactonessigsäuremethylesters.*

Durch eine Lösung von 6 g Ester in 10 ccm Chloroform wurde 6 Stunden lang ein etwa 10 prozentiges Ozon

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

geleitet. Das Ende der Einwirkung erkennt man daran, daß eine mit Wasser behandelte Probe nicht mehr die *Gelbfärbung der Lactonsäure mit Alkali* gibt. Nach Verdunsten des Chloroforms blieb das Ozonid als schwach grünlichgelbe, zähe Flüssigkeit zurück. Es wurde mit 15 ccm Wasser übergossen und am Rückflußkühler durch vorsichtiges Erwärmen zersetzt. Nachdem klare Lösung eingetreten war, gab das Wasser Hydroperoxydreaktion. Es war Oxalsäure entstanden, die durch eine Calciumacetatlösung gefällt wurde. Dabei zeigte sich, daß die Oxalsäure erst durch längeres Erwärmen ganz zur Fällung kommt, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß sie zunächst noch lose gebunden ist. Dies ist, wenn wir uns den Hergang der Reaktion vor Augen führen, ganz natürlich. Denn das Ozonid des Lactonesters spaltet sich zunächst nur an derjenigen Stelle, wo das Ozon addiert worden ist:



so daß vorerst der *saure Oxalester* des Oxyesters vorliegt, der dann allmählich in den Ester der β-Oxylävulinsäure und freie Oxalsäure zerfällt. Nach genügend langem Erwärmen auf dem Wasserbade (etwa 2 Stunden) fällt kein Calciumoxalat mehr nieder. Maßanalytisch wurde dessen Menge zu 2 g bestimmt, während theoretisch 3 g erhalten werden sollten.

Das Filtrat — es reduziert stark Fehlingsche Lösung und Silberlösung in der Kälte — wurde unter vermindertem Drucke bis zum dicken Sirup konzentriert. Letzteren versetzten wir mit wasserfreiem Natriumsulfat und zogen ihn häufig mit warmem Äther aus. Nach völligem Verdampfen des Lösungsmittels wurde der etwa 3 g wiegende wasserlösliche ölige Rückstand mit 40 ccm 50 prozentiger Essigsäure und 10 g frisch

Digitized by Google

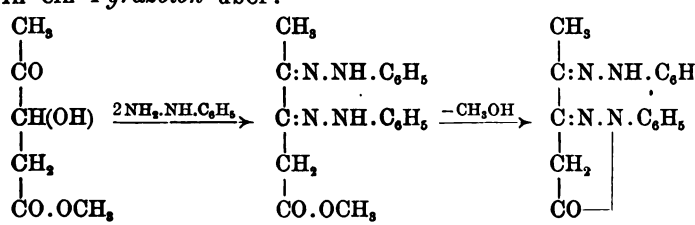
destilliertem Phenylhydrazin versetzt und während einer Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die Lösung färbte sich alsbald dunkelrot und schied, *ohne daß diesmal Kohlensäure entwickelt wurde*, feine Blättchen aus (etwa 5 g). Der Körper wurde auf Ton getrocknet und mehrere Male aus Benzol umkrystallisiert. Er bildet farblose, bei 210—211° (korr.) schmelzende Blättchen. Die Substanz färbt sich mit Schwefelsäure erst oliv, dann blaugrün und ist dadurch außer dem Schmelzpunkt sofort als *verschieden* vom Diacetylosazon zu erkennen. Dennoch zeigt die Analyse ohne weiteres, daß auch diese Verbindung durch Eintritt von zwei Phenylhydrazinresten entstanden ist, weil sie die Formel $C_{17}H_{16}N_4O$ besitzt.

0,1948 g gaben 0,4980 CO_2 und 0,0974 H_2O.
0,1483 g „ 24,1 ccm Stickgas bei 16° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{16}ON_4$	Gef.
C	69,86	69,72
H	5,48	5,58
N	19,18	19,17

Eine einfache Überlegung löst das Rätsel dieser Substanz:

Wenn β-Oxylävulinsäure mit Phenylhydrazin in das Osazon des Diacetyls überging, so geschah dies über das *Osazon der Dioxovaleriansäure* als Zwischenkörper: $CH_3.C(:N.NH.C_6H_5).C(:N.NH.C_6H_5).CH_2.CO_2H$. Ist nun die Carboxylgruppe verestert, so kann sich kein Kohlendioxyd abspalten. Dagegen geht nun als *β-Ketonsäureester*derivat das Osazon leicht unter Austritt von Alkohol in ein *Pyrazolon* über:



β-Oxylävulinsäureester — Osazon d. Dioxovaleriansäureesters — Phenylhydrazonacetylphenylpyrazolon

Digitized by Google

Dieses verschiedenartige Verhalten der freien β-Ketonsäuren gegenüber deren Estern ist von der Acetessigsäure her wohl bekannt. Die freie Säure verliert Kohlendioxyd, der Ester Alkohol unter Pyrazolonringschluß.

Tatsächlich zeigt die erhaltene Verbindung alle typischen Pyrazolonreaktionen[1]), sie gibt eine orangerote Nitrosoverbindung, eine blutrote Benzalverbindung, einen Azokörper mit Diazobenzolsulfosäure, löst sich citronengelb in starker Salzsäure, färbt sich mit Eisenchlorid braun usf.

Daß das Rohöl, aus dem die Verbindung mit Phenylhydrazin entstand, wirklich den gleich der freien Säure schwer zu charakterisierenden und bisher unbekannten Ester der β-Oxylävulinsäure enthielt, haben wir dadurch bewiesen, daß wir das Pyrazolon auch aus synthetischem Ester bereiteten.

Wir haben zu diesem Zwecke 5 g reinen β-Bromlävulinsäuremethylester[2]) mit 15 ccm Wasser und so viel Methylalkohol versetzt, daß er gerade in Lösung blieb, und in Gegenwart von Magnesitgrieß (zur Bindung der freiwerdenden Bromwasserstoffsäure) einige Stunden auf 70° erwärmt. Die bald lebhaft einsetzende Kohlensäureentwicklung zeigte an, daß die beabsichtigte Reaktion

$$CH_3CO.CHBr.CH_2.COOCH_3 + H_2O = CH_3CO.CH(OH).CH_2COOCH_3 + HBr$$

sich vollzog.

Nach deren Beendigung wurde die Lösung im Vakuum bei 35° eingedampft — wobei mit den entweichenden Wasserdämpfen eine kleine Menge des festen, oben beschriebenen und infolge leicht zu deutender Nebenreaktion entstehenden Acetacrylsäuremethylesters sich verflüchtigte. Man erhält einen nahezu bromfreien, wasserlöslichen Sirup von den gleichen Eigenschaften, wie sie der bei der Ozonidspaltung des Lactonesters er-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 782 (1894).

[2]) Anmerkung S. 150.

Digitized by Google

haltene zeigte. Dieser rohe Oxylävulinsäuremethylester wurde nun in der vorhin beschriebenen Weise ins Pyrazolon übergeführt. Der erhaltene Körper erwies sich in allen Eigenschaften als die erwartete Verbindung. Sie war mit dem oben beschriebenen Pyrazolon nach jeder Richtung hin (Reaktionen, Mischprobe) identisch. Wir bemerken noch, daß der unveränderte Bromlävulinsäureester dieses Produkt nicht gibt, sondern daß bei dessen Einwirkung auf Phenylhydrazin der Prozeß in ganz anderem Sinne verläuft.

0,1712 g gaben 0,4374 CO_2 und 0,08476 H_2O.
0,1598 g „ 27,0 ccm Stickgas bei 20° und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{16}ON_4$	Gef.
C	69,86	69,68
H	5,48	5,54
N	19,18	19,29

Der Körper ist als das *Phenylhydrazon* des *1-Phenyl-3-acetyl-5-pyrazolons* zu betrachten.

9. Kondensation der Lactonsäure mit Benzaldehyd.

α,δ-Dibenzal-β,γ-dimethylcrotonlacton,

$$C_6H_5.CH{:}\dot{C}{-}\dot{C}(CH_3){=}\dot{C}.CH{:}CH.C_6H_5$$
$$\qquad\qquad CO{-}\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-{-}O$$

Die Lactonsäure läßt sich in Gegenwart von Anilin mit Benzaldehyd nicht kondensieren; bei diesbezüglichen quantitativen Versuchen wurde der Benzaldehyd in Form seiner Bisulfitverbindung, die Säure als solche nahezu vollständig wiedergewonnen.

Dagegen vollzieht sich in Gegenwart von *Piperidin* die Kondensation rasch. 1,5 g (1 MM.) reine Säure wurden mit 2 g frisch destilliertem Benzaldehyd (2 MM.) vermischt, und einige Tropfen Piperidin bis zur deutlich alkalischen Reaktion hinzugegeben. Die unter Erwärmung sich rotfärbende Mischung wurde 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Da die alkalische Reaktion bald wieder verschwindet, so muß von Zeit zu Zeit etwas Piperidin nachgegeben werden. Nach einer

Digitized by Google

halben Stunde macht sich deutlich die Entbindung von Kohlensäure bemerkbar unter Vertiefung der Farbe. Zur Abscheidung der entstandenen Benzalverbindung wurden 5—6 ccm eines 60 prozentigen Methylalkohols hinzugegeben, was die Fällung eines dunkelroten Öles veranlaßte. Letzteres wurde durch Reiben allmählich fest, rote Nadeln bildend, Ausbeute 0,6 g.

Aus wenig Methylalkohol krystallisiert, bildet der Körper *orangerote* Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 130° liegt. Die Verbindung löst sich nicht in Sodalösung; wenn man sie aber mit Natronlauge erwärmt, so geht sie unter Entfärbung allmählich in Lösung. Beim Ansäuern fällt eine nahezu farblose Säure nieder, die beim Kochen der sauren Lösung wieder in den orangeroten indifferenten Körper, das Lacton, sich zurückverwandelt.

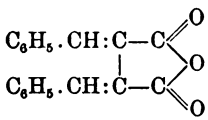
0,1171 g gaben 0,3574 CO_2 und 0,0610 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{16}O_2$	Gef.
C	83,33	83,24
H	5,56	5,83

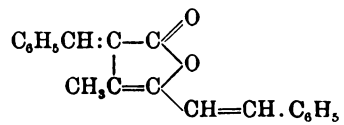
Die Bildungsweise des Körpers ist schon im allgemeinen Teile besprochen worden. Demnach entsteht die Verbindung nach der empirischen Gleichung:

$$C_7H_8O_4 + 2\,C_6H_5COH = C_{20}H_{16}O_2 - 2\,H_2O - CO_2.$$

Hinsichtlich ihrer Farbe erinnert die Benzalverbindung an das Dibenzalbernsteinsäureanhydrid Stobbes, und ein Vergleich der Konstitutionsformeln läßt das Vorhandensein gewisser ähnlicher Atomgruppierungen als mutmaßliche Ursache der gleichen Farbe erkennen:



„Diphenylfulgid"



Dibenzaldimethylcrotonlacton

Unter etwas geänderten Bedingungen kann man noch eine andere heller gefärbte Verbindung aus der Lactonsäure und Benzaldehyd erhalten.

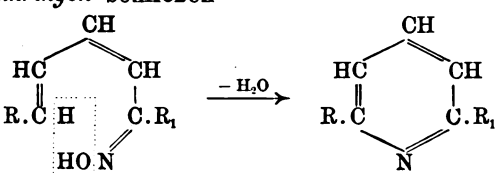
Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Digitized by Google

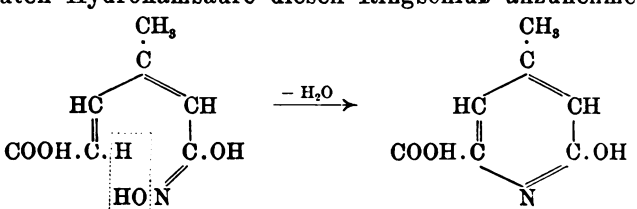
Anhang: Notiz über die stickstoffhaltige Spaltungssäure.

Gleich Schultz und Löw[1]) beobachteten auch wir das Auftreten einer stickstoffhaltigen Säure bei der Sprengung des Nitrokresols durch Schwefelsäure. Wir erhielten sie in größerer Menge, als die beiden Forscher (etwa 5 Proz. statt 0,3 Proz.), so daß wir die Säure etwas näher untersuchen konnten. Nach unseren Analysen hat sie die Formel $C_7H_7O_3N$, so daß sie dem Nitrokresol isomer ist. Damit ist sie keinesfalls Nitroacetacrylsäure, $C_5H_5O_5N$, wie ihre Entdecker vermuteten.

Da die Säure ihrem Verhalten nach (Salzbildung, Veresterbarkeit, Abspaltung von Kohlensäure beim Schmelzpunkt) sicher ein Carboxyl enthält, so ist auch sie ein Produkt der Ringspaltung. Ihr Stickstoffgehalt deutet darauf hin, daß sie aus einem der gedachten stickstoffhaltigen Zwischenkörper (s. S. 135), infolge einer Nebenreaktion hervorgegangen ist. Von diesen ist die hypothetische *Hydroxamsäure* um $1H_2O$ reicher, als die stickstoffhaltige Spaltungssäure, so daß diese durch Abspaltung von $1H_2O$ aus der Hydroxamsäure entstanden sein könnte. Wir wissen nun aus den Arbeiten von Schultz[1]), daß Diolefinketoximketten sich sehr leicht zu *Pyridinringen* schließen



Nichts liegt also näher, als auch bei der analog gebauten Hydroxamsäure diesen Ringschluß anzunehmen:



[1]) a. a. O.

Digitized by Google

Die Säure wäre somit *γ-Methyl-α-pyridon-α-carbonsäure.* Hiermit ständen ihre Eigenschaften in bestem Einklang: ihre Beständigkeit, speziell auch in bezug auf die feste Bindungsweise ihres Stickstoffs (Versagen der Reaktionen auf Nitroso-, Oximido-, Amin- und freie Amidgruppe), die mangelnde Salzbildungsfähigkeit mit Mineralsäuren, und endlich die Tatsache, daß die Säure bei der Temperatur ihres Schmelzpunktes unter CO_2-Abspaltung eine gewisse Menge einer niedrig schmelzende Nadeln bildenden schwachen Base gibt, die nicht nur den schwachen, eigentümlichen Geruch, sondern auch deutlich die Reaktionen der Pyridone zeigt.[1])

Säure $C_7H_7O_3N$.

Das bei der Reinigung der Methylcrotonlactonessigsäure als schwerer löslich abfallende Produkt wird durch Krystallisation aus Wasser leicht rein erhalten. Die Säure krystallisiert in feinen kreidigen, einen dichten Filz bildenden Nadeln, die, wie schon ihre Entdecker angegeben haben, bei 207° schmelzen und im Gegensatze zu der stickstofffreien Spaltungssäure nicht reduzieren. Sie ist aber nicht sehr beständig gegen Permanganat. Mit einigen Metallsalzlösungen gibt sie schwerlösliche Fällungen, so mit Kupferacetat eine hellgrüne, mit Eisenchlorid eine rotgelbe, mit Mercuronitrat eine weißliche flockige Fällung, und mit Silbernitrat eine aus glänzenden Blättchen bestehende krystallinische. Die alkoholische Lösung färbt sich mit wenig Eisenchlorid gelbrot ähnlich andern Oxypyridincarbonsäuren. Beim Schmelzen entwickelt die Säure lebhaft Kohlendioxyd unter starker Zersetzung. Die Produkte werden bei höherer Temperatur zu schwerverbrennlichen Kohlen (vielleicht ist darauf das Manko einiger Analysenwerte im C-Gehalt zurückzuführen).

0,1811 g gaben 0,3595 CO_2 und 0,0706 H_2O.
0,1709 g „ 13,1 ccm Stickgas bei 19° und 761 mm Druck.
0,2201 g „ 16,9 ccm Stickgas bei 13,5° und 760 mm Druck.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 24, 3144 (1891).

Digitized by Google

	Ber. für $C_7H_7O_3N$	Gef.	
C	54,89	54,13	
H	4,57	4,36	
N	9,15	8,99	9,07

Methylester, $C_7H_6O_3N.CH_3$.

In der üblichen Weise bereitet. Farblose Blättchen aus Toluol. Schmelzp. 114°. Siedepunkt bei etwa 150° unter 12 mm Druck.

0,2026 g gaben 0,4254 CO_2 und 0,0986 H_2O.
0,1905 g „ 0,3974 CO_2 „ 0,0912 H_2O.
0,3036 g „ 23 ccm Stickgas bei 15° u. 739 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_9O_3N$	Gef.	
C	57,48	57,25	56,90
H	5,38	5,44	5,36
N	8,38	8,73	—

Zur Kenntnis der Pschorrschen Phenanthrensynthese;

von *Fritz Mayer* und *Gerhard Balle.*[1])

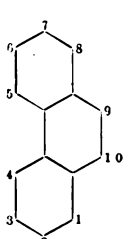
[Mitteilung aus dem chemischen Institut des Physikalischen Vereins und der Akademie zu Frankfurt a. Main.]

(Eingegangen am 21. Januar 1914.)

Von methylierten Phenanthrenen sind bekannt das 1-, 2- und 3-Methylphenanthren.[2]) Das 2-Methylphenan-

[1]) Gerhard Balle, Zur Kenntnis der Pschorrschen Phenanthrensynthese, Inauguraldissertation, Frankfurt a. M. 1914.

[2]) Bezifferung:



Digitized by Google

thren ist gelegentlich von Behrend und Klinkhard[1]) durch Kondensation von β-Naphthaldehyd mit Brenztraubensäure, Verwandlung der gebildeten Paraconsäure in die Crotonsäure, Überführung dieser in das 2-Methylphenanthrol und Zinkstaubdestillation dieses Körpers gewonnen worden.

1- und 3-Methylphenanthren[2]) sind dagegen von Pschorr aus o- bzw. p-Tolylessigsäure und o-Nitrobenzaldehyd durch Kondensation und Ringschluß erhalten worden.

Ferner haben Krämer und Spilker[3]) aus Harzöl durch Destillation unter hohem Druck einen Kohlenwasserstoff erhalten, welchen sie auf Grund der Analyse als ein Methylphenanthren ansprachen. Die Konstitution ist von ihnen nicht ermittelt worden.

Ein weiteres von Graebe[4]) aus Äthylfluoren angeblich gewonnenes Methylphenanthren ist kürzlich von dem einen von uns[5]) als Äthylfluoren erkannt worden.

Von den methylierten Phenanthrenen sollen theoretisch sich noch das 4- und das schon bekannte 2-Derivat nach der Pschorrschen Synthese bilden können, wobei man von m-substituierten Aldehyden oder Phenylessigsäuren wird ausgehen müssen.

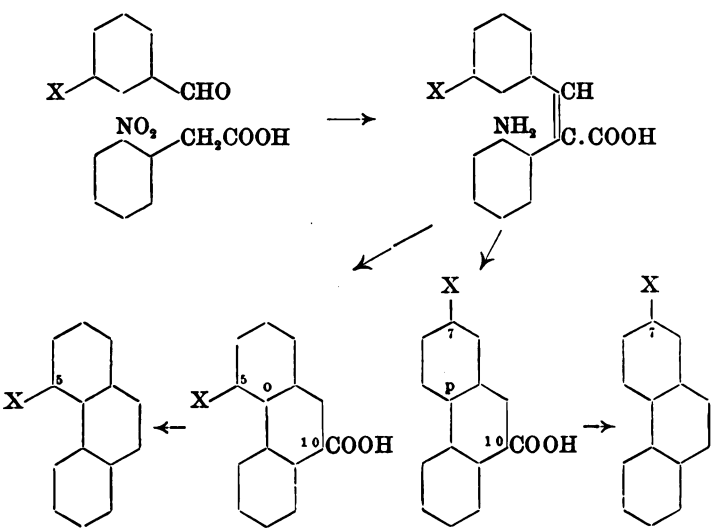
Verfolgt man den Mechanismus der Pschorrschen Synthese und berücksichtigt man, daß es für den Ringschluß zum Phenanthrenderivat einerlei ist, an welcher der beiden zur Verwendung kommenden Komponenten sich die Nitrogruppe befindet, so sieht man, daß dieser Ringschluß gemäß der Theorie eindeutig verläuft, d. h. zu nur einem Phenanthrenabkömmling führt, wenn der die Nitrogruppe nicht tragende Benzolring entweder gar nicht oder in o- oder p-Stellung zur Aldehyd- bzw.

---

[1]) Diese Annalen **379**, 362 (1911).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3111, 3113 (1906).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2267 (1900).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4146 (1904).
[5]) F. Mayer, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 2581 (1913).

Digitized by Google

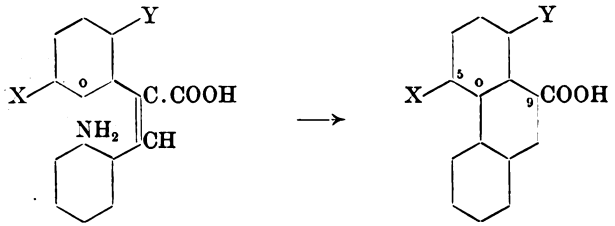
Essigsäuregruppe substituiert ist. Sobald jedoch der die Nitrogruppe nicht tragende Benzolring in m-Stellung substituiert ist, ist die Bildung von zwei Phenanthrenderivaten bei der Ringschließung theoretisch möglich, wobei jedoch vorausgesetzt ist, daß die zu der Aldehyd- bzw. Essigsäuregruppe o-ständigen Stellen unbesetzt sind. Der Ringschluß wird dann einmal in o-Stellung zum Substituenten, das andere Mal in p-Stellung eintreten können. Für einen in m-Stellung substituierten Aldehyd ergeben sich bei der Kombination mit o-Nitrophenylessigsäure die folgenden Isomeren:



Für die Kombination einer Phenylessigsäure, welche in m-Stellung substituiert ist, mit einem o-Nitrobenzaldehyd ergeben sich die gleichen Möglichkeiten, nur daß hier isomere 9-Phenanthrencarbonsäuren gebildet werden.

Ist jedoch außerdem eine der zur Aldehyd- bzw. Essigsäuregruppe o-ständigen Stellungen besetzt, so ist wiederum nur die Bildung eines einzigen Phenanthrenabkömmlings möglich, z. B.:

Digitized by Google



Wir haben nun die Darstellung von 4(5)- und 2(7)-substituierten Methylphenanthrenderivaten nach der Pschorrschen Methode unternommen. Als Plan und Vorbereitungen zu dieser Arbeit beendet waren, kam eine gerade erschienene Abhandlung von Pschorr[1]) zu unserer Kenntnis, wo eine solche Synthese mit einem m-Substituenten und zwar der Methoxylgruppe ausgeführt worden ist. Die dabei gewonnenen Resultate decken sich zum Teil mit den hier veröffentlichten. Es wird darauf noch näher zurückzukommen sein.

Die Darstellung methylsubstituierter Phenanthrene hat in erster Linie mit der Schwierigkeit der Beschaffung von Ausgangsmaterial zu kämpfen. Sowohl methylsubstituierte Phenylessigsäuren wie auch Methylbenzaldehyde, seien sie nun noch nitriert oder nicht, sind schwer zugängliche Substanzen.

Wir haben uns bemüht, für die Fälle, in welchen gemäß der obigen Ausführungen das Auftreten von zwei isomeren Phenanthrenderivaten zu erwarten war, gleichzeitig durch eine andere Kombination von entsprechend substituierten Aldehyden und Säuren die einzelnen Isomeren für sich zu synthetisieren, um so die Trennung des auf dem anderen Wege erhaltenen Gemisches zu erleichtern und den Konstitutionsbeweis antreten zu können.

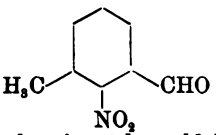
Als nächstliegendes Ausgangsmaterial kamen der 1-Methyl-2-nitro-3-benzaldehyd und der 1-Methyl-4-nitro-5-benzaldehyd in Frage. Man erhält diese beiden Körper nach dem Verfahren der „Société Chimique Des Usines Du Rhône, Anct. Gilliard, P. Monnet et Cartier in Lyon“[2])

[1]) Diese Annalen **391**, 40 (1912).

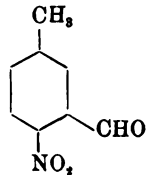
[2]) D. R.-P. 113604. Frdl. VI. 128.

Digitized by Google

durch Nitrieren von m-Toluylaldehyd und Fraktionieren des entstandenen Nitriergemisches im hohen Vakuum.



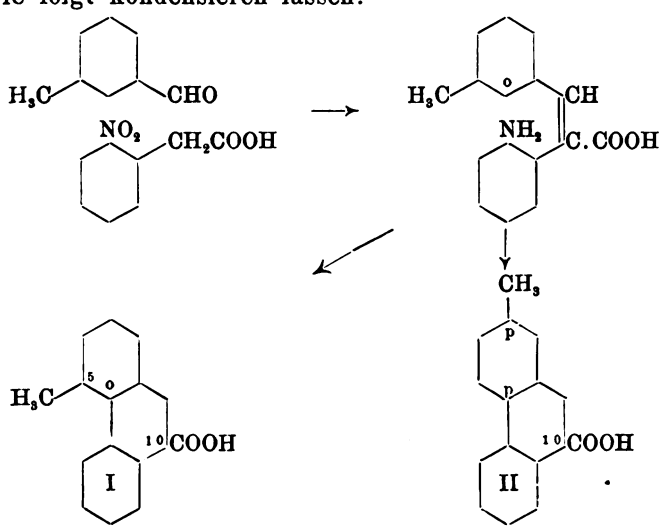
Methyl-2-nitro-3-benzaldehyd (Schmelzp. 64°) (Beilstein irrtümlich Smp. 44°)



Methyl-4-nitro-5-benzaldehyd (Schmelzp. 44°) (Beilstein irrtümlich Smp. 64°)[1])

Ihre Kondensation mit Phenylessigsäure lieferte die Methylphenanthrencarbonsäuren (I) und (II).

Ein Gemisch dieser beiden Methylphenanthrencarbonsäuren (I und II) mußte bei der Kondensation von m-Toluylaldehyd mit o-Nitrophenylessigsäure entstehen. Die o-Nitrophenylessigsäure läßt sich nach einem Verfahren von Reissert[2]) leicht gewinnen. Sie muß sich wie folgt kondensieren lassen:



5-Methylphenanthren-10-carbonsäure (Schmelzp. 211—212°)

7-Methylphenanthren-10-carbonsäure (Schmelzp. 252°)

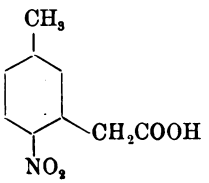
[1]) Zur Konstitution dieser Aldehyde vgl. F. Mayer, Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 406 (1914).

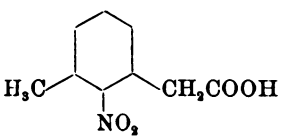
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1030 (1897) und Privatmitteilung an F. Mayer.

Digitized by Google

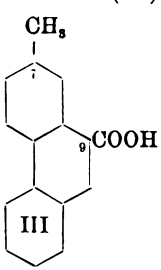
Tatsächlich ist die Reaktion auch in dem angedeuteten Sinne verlaufen. Die Ringschließung führte zu einem Gemisch zweier isomeren Methylphenanthrencarbonsäuren, das sich in die Methylphenanthrencarbonsäuren (I) und (II) zerlegen ließ. Dabei konnten wir feststellen, daß die 7-Methylphenanthren-10-carbonsäure (II) in überwiegendem Maße entstanden war.

Durch Kombination von 6-Nitro-3-methylphenylessigsäure und 6-Nitro-5-methylphenylessigsäure:

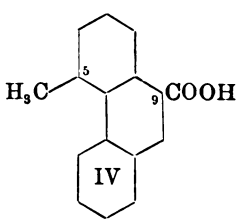




mit Benzaldehyd mußten nun zwei weitere Methylphenanthrencarbonsäuren entstehen, nämlich die 7-Methylphenanthren-9-carbonsäure (III) und die 5-Methylphenanthren-9-carbonsäure (IV):



7-Methylphenanthren-9-carbonsäure (Schmelzp. 227°)



5-Methylphenanthren-9-carbonsäure (Schmelzp. 190°)

Die 6-Nitro-3-methylphenylessigsäure konnte, allerdings in schlechter Ausbeute, aus 2-Nitro-1,5-xylol und Oxalsäurediäthylester nach dem oben erwähnten Verfahren von Reissert gewonnen werden.

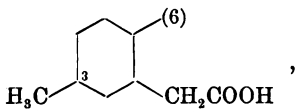
Ihre Kondensation mit Benzaldehyd lieferte die 7-Methylphenanthren-9-carbonsäure (III).

Die Darstellung der 6-Nitro-5-methylphenylessigsäure ist uns nicht gelungen. Wir haben versucht, sie durch direkte Nitrierung von m-Tolylessigsäure zu gewinnen.

Digitized by Google

Es entstanden aber, wie auch schon Senkowski fand[1]), immer nur Dinitroverbindungen. Auch die Nitrierung von m-Xylylbromid führte nicht zum Ziel. Ebenso sind Versuche, die Reissertsche Methode auf das 2-Nitro-1,3-xylol anzuwenden, erfolglos geblieben. Offenbar ist der auflockernde Einfluß der Nitrogruppe auf die beiden o-ständigen Methylgruppen zu gering, als daß sie mit Oxalsäurediäthylester reagieren könnten.

Wir haben ferner, wie das Pschorr in einem ähnlichen Falle[2]) getan hat, versucht, in der 3-Methylphenylessigsäure,



die Stellung 6 mit einem leicht eliminierbaren Substituenten z. B. mit Brom zu besetzen, um so auf dem eingangs skizzierten Umwege die gewünschte Phenanthrencarbonsäure zu erhalten.

Die Ausführung dieser Versuche scheiterte nun an der Unmöglichkeit, die 6-Brom-3-methylphenylessigsäure in genügender Menge zu gewinnen. Willgerodt[3]) hat zwar die Säure erhalten durch längeres Erhitzen von 4-Brom-3-acetyl-1-methylbenzol mit gelber Schwefelammonlösung von bestimmter Konzentration in Stahlflaschen auf hohe Temperatur. Wir konnten sie aber sowohl nach seinen Angaben als auch nach den etwas modifizierten von Wieland[4]) nicht in genügenden Mengen bekommen. Abänderungen der Methode lieferten ebenfalls kein besseres Resultat. Weitere Versuche, die oben erwähnte 6-Nitro-3-methylphenylessigsäure zur entsprechenden Aminosäure zu reduzieren und darin mit Hilfe der Sandmeyerschen Reaktion die Aminogruppe

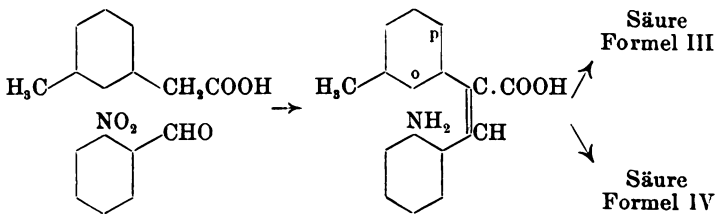
---

[1]) Monatsh. **9**, 854 (1888).
[2]) Diese Annalen **391**, 42 (1912).
[3]) Journ. f. prakt. Chem. (II) 80, 183, 193 (1909).
[4]) Diss. Freiburg 1892.

Digitized by Google

durch Brom zu ersetzen, verliefen ebenfalls ergebnislos. Die Schwierigkeit liegt hier in der Reduktion der 6-Nitro-3-methylphenylessigsäure, die leicht unter Bildung von Oxindolderivaten verläuft.[1])

Es blieb daher keine andere Möglichkeit, die 5-Methylphenanthren-9-carbonsäure zu gewinnen, als m-Tolylessigsäure mit o-Nitrobenzaldehyd zu kondensieren und aus dem entstandenen Säuregemisch:



auf Grund der Kenntnis der Eigenschaften der durch andere Kombination gewonnenen 7-Methylphenanthren-9-carbonsäure (III) die unbekannte 5-Methylphenanthren-9-carbonsäure (IV) abzutrennen.

Bei einem Vorversuch, welchen der eine von uns angestellt hat, hat er bei der Kondensation von m-Tolylessigsäure mit o-Nitrobenzaldehyd aus dem entstandenen Gemisch eine Säure isolieren können, die wir nach später erfolgter Darstellung reiner 7-Methylphenanthren-9-carbonsäure (III) und Kenntnis ihrer Eigenschaften leicht mit dieser identifizieren konnten. Die Isolierung einer zweiten Methylphenanthrencarbonsäure (5-Methylphenanthren-9-carbonsäure: IV) ist damals nicht gelungen. Dagegen fand sich in den Laugen ein schwer in Soda und Alkali löslicher Körper vom Schmelzp. 98°, von dem später noch die Rede sein wird.

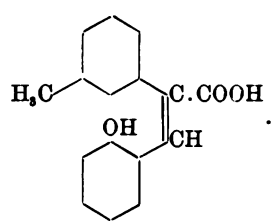
Bei Anstellung der Versuche in größerem Maßstabe ist es uns nur ein einziges Mal geglückt, die im Vorversuch erhaltene 7-Methylphenanthren-9-carbonsäure (III) in ganz geringen Mengen zu isolieren. In allen anderen Fällen haben wir abweichend von dem Vorversuch eine

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 393 (1898).

Digitized by Google

zweite Methylphenanthrencarbonsäure auffinden können, deren Schmelzpunkt bei 190° konstant war und der auf Grund der Theorie die Konstitution einer 5-Methylphenanthren-9-carbonsäure (IV) zugeschrieben werden muß.

Zu Irrtümern und langwierigen Versuchen bei dieser Trennung gab die Tatsache Veranlassung, daß jedesmal neben der 5-Methylphenanthren-9-carbonsäure (IV) in geringer Menge ein Körper gefunden wurde, der bei 210° unter Zersetzung schmolz und Säurecharakter zeigte. Deshalb wurde er anfänglich für noch nicht ganz reine 7-Methylphenanthren-9-carbonsäure (III) gehalten. Die Analysen führten endlich aufklärend zu Werten, die auf eine α-(3-Methylphenyl)-β-(2-oxyphenyl)-acrylsäure schließen lassen:



Die 5-Methylphenanthren-9-carbonsäure war also bei dem Ringschluß in weitaus überwiegender Menge entstanden.

Vergleicht man mit diesem Ergebnis die Tatsache, daß bei der Kondensation von m-Toluylaldehyd mit o-Nitrophenylessigsäure die 7-Methylphenanthren-10-carbonsäure in bedeutend größerer Menge entsteht als die 5-Methylphenanthren-10-carbonsäure, und berücksichtigt man dagegen, daß Pschorr[1]) bei der Kondensation von m-Methoxyphenylessigsäure mit vic. o-Nitrovanillinmethyläther mehr 3,4,5-Trimethoxyphenanthren-9-carbonsäure als 3,4,7-Trimethoxyphenanthren-9-carbonsäure erhalten hat, so sieht man, daß bei der Ringschließung zum Phenanthrenderivat keine allgemeine Gesetzmäßigkeit in der Bevorzugung der o- oder p-Stellung zum m-Substituenten

[1]) Diese Annalen **391**, 47 (1912).

Digitized by Google

besteht. Man muß sich mit der Tatsache abfinden, daß in den Fällen, wo Nitrogruppe und Aldehydgruppe an demselben Benzolring hafteten, die o-Stellung bevorzugt wurde. Saß jedoch die Nitrogruppe am Ring der Phenylessigsäure, so war die p-Stellung die begünstigtere.

Die von uns ausgeführten Kondensationen lieferten schlechte Ausbeuten. In besonderem Maße war das der Fall, wenn die Nitrogruppe am Ring der Phenylessigsäure saß. Dieselbe Erfahrung hat schon Borsche[1]) gemacht, als die Kondensation von o-Nitrophenylessigsäure mit Benzaldehyd mit sehr schlechter Ausbeute verlief. Er glaubt, daß in der o-Nitrophenylessigsäure die Raumerfüllung der o-ständigen Nitrogruppe ihrem aktivierenden Einfluß auf die Methylengruppe in vielen Fällen entgegenarbeitet und ihn nicht zur vollen Entfaltung kommen läßt. Eine weit einfachere und natürlichere Erklärung für dieses Verhalten von o-Nitrophenyl- und -tolylessigsäuren glauben wir darin zu finden, daß die Salze dieser nitrierten Säuren weit unbeständiger sind als die Salze der Phenyl- bzw. Tolylessigsäure. Schon Senkowski[2]) fand, daß die Alkalisalze der 5,6-Dinitro-3-methylphenylessigsäure beim Erwärmen leicht Kohlensäure abspalten und in 5,6-Dinitro-1,3-xylol übergehen. Wir haben beim Trocknen der Alkalisalze von o-Nitrophenylessigsäure und 6-Nitro-3-methylphenylessigsäure häufig deren Zersetzlichkeit beobachtet. Dieser Umstand wird sich vermutlich auch beim Erhitzen der Salze mit Aldehyd und Essigsäureanhydrid geltend machen, so daß sich der größere Teil der Säure der Reaktion entzieht.

Theoretisch hätten aus den 4 Methylphenanthrencarbonsäuren I, II, III und IV zwei Methylphenanthrene entstehen müssen, und zwar aus (I) und (IV) das 4(5)-Methylphenanthren, aus (II) und (III) das 2(7)-Methylphenanthren.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3601, 3602 (1909).

[2]) Monatsh. **9**, 854 (1888).

Digitized by Google

Wir haben an den Methylphenanthrencarbonsäuren I, II und IV Versuche zur Abspaltung der Kohlensäure vorgenommen, an III war es der geringen Menge halber nicht möglich. Es zeigte sich dabei die merkwürdige Tatsache, daß diese drei Säuren entweder allen Versuchen, die Kohlensäure abzuspalten, widerstanden oder weitgehende Veränderung des Moleküls erlitten. Wir haben die Säuren bei den verschiedensten Drucken sowohl allein wie auch mit gepulvertem Baryt und in Form ihrer Calciumsalze der trocknen Destillation unterworfen, ohne auch nur ein einziges Mal einen Kohlenwasserstoff isolieren zu können. Dagegen erhielten wir häufig die Säure unverändert zurück. Dasselbe Resultat ergab das Erhitzen der Säuren mit Eisessig, verdünnter Schwefelsäure und heiß gesättigter Bariumhydroxydlösung im Bombenrohr. Beim Behandeln mit Schwefelsäure trat fast vollständige Verkohlung ein. Ebensowenig führte die Destillation mit Zinkstaub zum Ziel. Die schmutziggelben Öle, die bei jedem Versuch in ganz geringer Menge erhalten wurden, konnten nie zur Krystallisation gebracht werden und gaben mit alkoholischer Pikrinsäurelösung niemals eine Fällung.

Über die Abspaltung der Kohlensäure bei aromatischen Carbonsäuren ist allerdings bekannt, daß beispielsweise o- und p-oxysubstituierte Benzolcarbonsäuren die Kohlensäure weitaus leichter abspalten, als m-substituierte Säuren.[1]) Ferner geht die Kohlensäureabspaltung um so leichter, je zahlreicher und je negativer die Substituenten im Molekül vorhanden sind. Auch Pschorr hat bei seinen vielen Versuchen Erfahrungen dieser Art gemacht.[2])

Bei der 5-Methylphenanthren-10-carbonsäure (I) und der 7-Methylphenanthren-10-carbonsäure (II) konnten wir

[1]) Näheres vgl. H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittelung 1909, S. 561 ff.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 175 (1900); **35**, 4415 (1902); **39**, 3118 (1906).

Digitized by Google

bei der Destillation wie auch beim Erwärmen mit Eisessig im Rohr je einen Körper vom Schmelzp. 147° (aus II) und vom Schmelzp. 188° (aus I) isolieren, die wir anfänglich für die gesuchten Methylphenanthrene hielten. Die Analysen ergaben jedoch Werte, welche diese Konstitution ausschlossen. Auch fanden wir, daß beide Körper allerdings erst nach längerem Kochen in Soda und Alkali löslich sind und nach dem Erkalten der Lösungen unverändert mit Säure wieder ausgefällt werden können. Die Analysen des Körpers vom Schmelzpunkt 188° stimmen auf die Bruttoformel $C_{16}H_{14}O_2$, die, wenn man die Erhaltung des Phenanthrengerüsts annimmt, sich auf den Dimethyläther eines Dioxyphenanthrens beziehen könnte. Die Bildung eines solchen Körpers aus 5-Methylphenanthren-10-carbonsäure scheint jedoch so gut wie ausgeschlossen. Auch ließe sich das Verhalten gegen Soda und Alkali nicht rechtfertigen.

Die Analysen für den Körper vom Schmelzp. 147° stimmten am besten zu der Bruttoformel $C_{17}H_{14}O_2$. Er könnte demgemäß unter Aufrechterhaltung des Phenanthrengerüstes zahlenmäßig nur als Methylester der 7-Methylphenanthren-10-carbonsäure in Frage kommen. Die Bildung eines solchen Esters aus einer Phenanthrencarbonsäure hat Pschorr[1]) tatsächlich einmal beobachtet. Der Methylester der 7-Methylphenanthren-10-carbonsäure, welchen wir darstellten, ist jedoch nicht mit dem Körper vom Schmelzp. 147° identisch. Auch die Vermutung, ob es sich bei den naheliegenden Analysenwerten um etwa verunreinigte Methylphenanthrencarbonsäuren handelte, haben wir geprüft und gefunden, daß beide Körper (Schmelzp. 147° und Schmelzp. 188°) von den ihnen entsprechenden Methylphenanthrencarbonsäuren (II und I) verschieden sind. Somit bleibt als ein einziger Anhalt für ihre Konstitution nur die Tatsache übrig, daß sie schwer in Soda und Alkali löslich sind und unverändert

[1]) Diese Annalen **391**, 55 (1912).

Digitized by Google

aus diesen Lösungen gefällt werden können, was auf eine lactonartige Bindung schließen läßt. Da die Analysenwerte sehr nahe liegen, scheint es sich letzten Endes doch um die gleiche, kompliziert verlaufende Reaktion zu handeln. Auffallend erscheint, daß die 5-Methylphenanthren-9-carbonsäure einen entsprechenden Körper bei der Destillation nicht lieferte. Dagegen ist, wie oben bereits erwähnt, bei den Vorversuchen in den Mutterlaugen des Methylphenanthrencarbonsäuregemisches ein Körper vom Schmelzp. 98° aufgefunden worden, der das gleiche Verhalten gegen Soda und Alkali wie die beiden obengenannten zeigt und dessen Analysen sich ebenfalls ungefähr mit denen der genannten Verbindungen decken, so daß er mit ihnen isomer erscheint.

Bei der Oxydation lieferte die 7-Methylphenanthren-9-carbonsäure mit Kaliumbichromat und konz. Schwefelsäure eine harzige Masse, aus der wir in Spuren einen rotgelb gefärbten Körper isolieren konnten, welcher die Laubenheimersche Reaktion auf Phenanthrenchinone[1]) zeigte. Alle übrigen Methylphenanthrencarbonsäuren ergaben bei der Oxydation harzige Massen, aus denen kein krystallisiertes Produkt erhalten werden konnte. Die Laubenheimersche Reaktion blieb überall aus. Ähnliche Beobachtungen hat Pschorr bei der Oxydation von 1-Methoxyphenanthren gemacht.[2])

Endlich haben wir noch Versuche in anderer Richtung durchgeführt. Schon Kunz[3]) wirft die Frage auf, ob die Kupplung beim Ringschluß zum Phenanthrenderivat außer in o-Stellung des α-Phenylkerns nicht auch in p-Stellung eintreten könne. Da es in neuerer Zeit gelungen ist, zwei nicht o-ständige Kohlenstoffatome des Benzolrings durch eine Brücke miteinander zu verbinden[4]),

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 8, 224 (1875).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 170 (1900).

[3]) M. A. Kunz, Untersuchungen über das Phenanthren, Berlin 1902.

[4]) I. v. Braun, Ber. d. d. chem. Ges. 45, 1274 (1912).

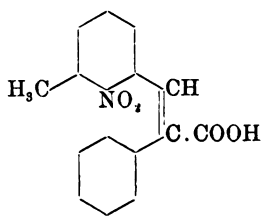
Digitized by Google

so prüften wir diese Frage ebenfalls beim Phenanthren. Wir versuchten die Kondensationsprodukte aus Phenylessigsäure mit m-Nitrobenzaldehyd wie auch mit p-Nitrobenzaldehyd nach der Reduktion zu den entsprechenden Aminosäuren durch Diazotieren und Behandeln der Diazolösung mit Kupferpulver zum Ringschluß zu zwingen. Jedoch sind die Versuche überall negativ verlaufen.

Experimenteller Teil.

A. Darstellung und Verhalten der 5-Methylphenanthren-10-carbonsäure.

α-Phenyl-β-(2-nitro-3-methylphenyl)-acrylsäure (α-Phenyl-2-nitro-3-methylzimtsäure),



Allgemein zeigen die Versuche zur Darstellung dieser und ähnlicher Nitrosäuren, daß die Ausbeuten bei Verwendung der Kaliumsalze dieser Säuren besser sind als bei Verwendung der entsprechenden Natriumsalze.

Ein mit Steigrohr versehener Rundkolben wurde mit 8,3 g Methyl-2-nitro-3-benzaldehyd, 8,7 g phenylessigsaurem Kalium (je $^1/_{20}$ Mol.), 0,5 g frisch geschmolzenem Chlorzink und 20 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid beschickt und 10 Stunden im Ölbad auf 110 bis 120° erwärmt. Dabei wurde dauernd ein schwacher Strom trockner Kohlensäure über das Reaktionsgemisch geleitet. Nach dem Erkalten wurden 25 ccm Wasser zugesetzt und bis zur Zersetzung des Essigsäureanhydrids auf dem Wasserbad erwärmt. Um die Nitrosäure von dem entstandenen Harz zu trennen, wurde die Mischung unter Erwärmen stark ammoniakalisch gemacht, durch ein nasses Filter filtriert und das Filtrat kurze Zeit mit

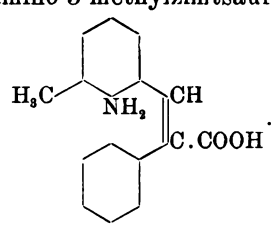
Digitized by Google

Tierkohle erwärmt. Die erkaltete und filtrierte Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Die Rohausbeute betrug 7,5 g (52,8 Proz.). Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol und aus Benzol und Ligroin bildet die Säure farblose Prismen, die in Methylalkohol und Benzol schwer löslich, in Ligroin fast unlöslich sind und bei 221° schmelzen.

0,1530 g gaben 0,3818 CO_2 und 0,0557 H_2O.
0,1282 g „ 6 ccm Stickgas bei 18° und 757 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{13}O_4N$ (283,11)	Gef.
C	67,82	68,06
H	4,63	4,07
N	4,95	5,36

α-Phenyl-β-(2-amino-3-methylphenyl)-acrylsäure (α-Phenyl-2-amino-3-methylzimtsäure),



Die Nitrosäure wurde mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung nach der Methode von Gabriel[1]) zur Aminosäure reduziert. 5,6 g Nitrosäure ($^1/_{50}$ Mol.) wurden in verdünntem Ammoniak unter Erwärmen gelöst und schnell unter Schütteln in das ebenfalls erwärmte Reduktionsgemisch eingegossen. Dieses wurde gewonnen durch Lösen von 36,7 g Ferrosulfat ($^6/_{50}$ Mol. + 10 Proz.) in wenig Wasser und Zusatz von 20 g 25prozentigem Ammoniak ($^{12}/_{50}$ Mol. + 10 Proz.). Nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde die Flüssigkeit vom Eisenschlamm getrennt und die Aminosäure aus dem Filtrat mit Essigsäure gefällt, filtriert und auf Ton getrocknet. Rohausbeute 4 g (78,4 Proz.). Die Säure bildet ganz feine citronengelbe Prismen vom Schmelzp. 166°. In Eisessig und Methylalkohol ist sie ziemlich leicht

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 2294 (1882).

Digitized by Google

löslich, in Benzol schwer und in Ligroin kaum löslich. Analysenrein wurde sie erhalten durch Lösen in möglichst wenig Benzol, Filtrieren und Fällen der benzolischen Lösung mit viel Ligroin.

6,726 mg gaben 18,722 CO_2 und 3,103 H_2O.
7,557 mg „ 21,027 CO_2 „ 3,886 H_2O.
0,1318 g „ 6,6 ccm Stickgas bei 20° und 754 mm Druck.

Ber. für $C_{16}H_{15}O_2N$ (253,13)		Gef.	
C	75,85	75,92	75,89
H	5,97	5,16	5,75
N	5,54	5,66	

5-Methylphenanthren-10-carbonsäure (Formel I).

5 g Aminosäure ($^2/_{100}$ Mol.) wurden mit Wasser angerührt, mit der berechneten Menge Natriumcarbonat versetzt und der Lösung 20 ccm n-Natriumnitritlösung zugefügt. Diese Mischung ließ man sehr langsam unter Turbinieren und Eiskühlung in 70 ccm 5n-Schwefelsäure eintropfen. Dann wurde filtriert und die klare Diazolösung auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sich die Methylphenanthrencarbonsäure abschied. Ausbeute 3,5 g rohe Säure (74,5 Proz.). Sie ist schwer löslich in Methylalkohol und Benzol, unlöslich in Ligroin. In reinem Zustand bildet sie feine, fast farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 211 bis 212°. Zur Analyse wurde sie erst aus Methylalkohol, ein zweites Mal aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert.

5,896 mg gaben 17,657 CO_2 und 2,670 H_2O.

Ber. für $C_{16}H_{12}O_2$ (236,10)		Gef.
C	81,32	81,68
H	5,13	5,07

Versuch zur Abspaltung von Kohlensäure aus der 5-Methylphenanthren-10-carbonsäure.

1 g Säure wurde mit 20 ccm Eisessig im Bombenrohr 10 Stunden bei 220° geschüttelt. Nach dem Erkalten wurde der Bombeninhalt mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mehrfach mit Sodalösung und dann mit Wasser gewaschen. Aus der mit Chlorcalcium getrockneten Ätherlösung wurde beim Eindunsten eine halbfeste Masse gewonnen, die nicht

Digitized by Google

krystallisierte und mit alkoholischer Pikrinsäurelösung keine Fällung gab. Sie wurde nochmals in der Wärme mit Äther aufgenommen, wobei ein geringer Teil in Lösung ging, während die Hauptmenge krystallinisch zurückblieb. Es wurde filtriert und der Rückstand zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Zur Analyse wurde in möglichst wenig Methylalkohol heiß gelöst und der Lösung bis zur beginnenden Trübung heißes Wasser zugesetzt. Schmelzpunkt der reinen Substanz 188°.

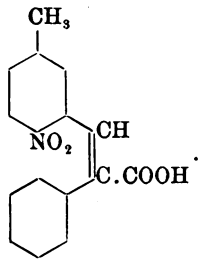
6,745 mg gaben 19,999 CO_2 und 3,485 H_2O.
Ber. für Methylphenanthren $C_{15}H_{12}$ (192,10): C = 93,7, H = 6,3.

	Ber. für Dimethoxyphenanthren $C_{16}H_{14}O_2$ (238,11)	Gef.
C	80,63	80,86
H	5,93	5,78

Die Analyse stimmt also auf den Dimethyläther eines Dioxyphenanthrens, dessen Bildung jedoch sehr unwahrscheinlich ist. Der Körper zeigt das gleiche Verhalten gegen Alkali und Soda wie der in Teil B zu erwähnende Abspaltungskörper aus der 7-Methylphenanthren-10-carbonsäure vom Schmelzp. 146—147°. Dieses Verhalten ist dort eingehender beschrieben. Die ätherische Lösung ergab nach dem Abdestillieren des Äthers äußerst geringe Mengen eines öligen Produkts, das nicht krystallisierte.

B. Darstellung und Verhalten der 7-Methylphenanthren-10-carbonsäure.

α-Phenyl-β-(2-nitro-5-methylphenyl)-acrylsäure (α-Phenyl-2-nitro-5-methylzimtsäure),



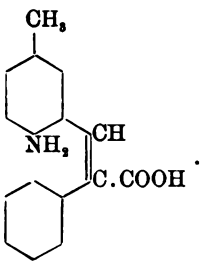
Digitized by Google

5,5 g Methyl-4-nitro-5-benzaldehyd, 5,8 g phenylessigsaures Kalium (je $^1/_{30}$ Mol.), 0,5 g frisch geschmolzenes Chlorzink und 20 ccm frisch destilliertes Essigsäureanhydrid wurden in derselben Weise, wie oben bei der α-Phenyl-β-(2-nitro-3-methylphenyl)-acrylsäure beschrieben wurde, in Reaktion gebracht und das Einwirkungsprodukt genau so aufgearbeitet. Die Ausbeute betrug 5,5 g (58,3 Proz.). Der erhaltene Körper ist schwer löslich in Eisessig und Benzol, unlöslich in Ligroin. Er wurde einmal aus Eisessig, dann aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert und scheidet sich in Form kleiner Prismen von weißer Farbe und vom Schmelzpunkt 203—204° ab.

0,1557 g gaben 0,3894 CO_2 und 0,0662 H_2O.
0,1040 g „ 4,8 ccm Stickgas bei 17° und 754 mm Druck.

Ber. für $C_{16}H_{13}O_4N$ (283,11)		Gef.
C	67,82	68,21
H	4,83	4,76
N	4,95	5,29

α-Phenyl-β-(2-amino-5-methylphenyl)-acrylsäure (α-Phenyl-2-amino-5-methylzimtsäure),



5,6 g Nitrosäure ($^1/_{50}$ Mol.) wurden nach dem bei der α-Phenyl-β-(2-amino-3-methylphenyl)-acrylsäure (Teil A) angegebenen Verfahren reduziert. Die Aufarbeitung geschah ebenfalls in der beschriebenen Weise. Rohausbeute etwa 3 g (etwa 60 Proz.). Die Säure ist schwer löslich in Methylalkohol und Benzol, in Ligroin ist sie fast unlöslich. Sie wurde einmal aus Methylalkohol und dann aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert. Sie bildet

Digitized by Google

nadelförmige Krystalle von citronengelber Farbe, die bei 211—212° schmelzen.

0,1317 g gaben 0,3673 CO_2 und 0,0703 H_2O.
0,110 g „ 5,6 ccm Stickgas bei 23° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{15}O_2N$ (253,13)	Gef.
C	75,85	76,06
H	5,97	5,97
N	5,54	5,69

7-Methylphenanthren-10-carbonsäure (Formel II).

5 g Aminosäure ($^2/_{100}$ Mol.) wurden in der bei der 5-Methylphenanthren-10-carbonsäure beschriebenen Weise diazotiert. Beim Erwärmen der Diazolösung trat Ringschluß zur 7-Methylphenanthren-10-carbonsäure ein. Ausbeute 3,5 g (74,5 Proz.). Die gebildete Säure ist schwer löslich in Eisessig und Benzol. Zur Analyse wurde sie einmal aus Eisessig umkrystallisiert, dann in Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt. Die Säure bildet weiße Nadeln mit ganz schwach gelblichem Schimmer und schmilzt bei 252°.

0,1012 g gaben 0,300 CO_2 und 0,0461 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_2$ (236,10)	Gef.
C	81,32	80,85
H	5,13	5,10

Versuche zur Abspaltung von Kohlensäure aus der 7-Methylphenanthren-10-carbonsäure.

1. 2 g bei 120° getrockneter Säure wurden in einem Destillationskölbchen nach Anschütz bei 120—140 mm Druck im Metallbad erwärmt. Als die Temperatur des Bades auf über 360° gesteigert wurde, ging zwischen 180° und 190° ein öliges Produkt über, das in der Vorlage zum Teil erstarrte. Das Destillat wurde mit viel warmem Äther in Lösung gebracht. Die ätherische Lösung wurde zweimal mit Sodalösung und dann mit Wasser geschüttelt. Nach dem Trocknen des Äthers mit Chlorcalcium wurde abgedampft. Es resultierte ein öliges Produkt, das langsam krystallinisch erstarrte und

Digitized by Google

nach einmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin und nochmaligem aus Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle bei 146—147° schmolz. Ausbeute 0,8 g. Aus den Sodalösungen wurden durch Fällen mit verdünnter Schwefelsäure 0,7 g unveränderte Methylphenanthrencarbonsäure zurückgewonnen.

2. 0,7 g Methylphenanthrencarbonsäure wurden mit der 20 fachen Menge Eisessig 5—6 Stunden in der Bombe bei 220° geschüttelt. Nach dem Erkalten wurde der Bombeninhalt wie in Teil A beschrieben aufgearbeitet. Es konnte keine krystallisierte Verbindung erhalten werden, auch nicht durch Behandeln mit Pikrinsäure. Etwa 0,5 g Säure wurden wiedergewonnen, es hatte also fast keine Umsetzung stattgefunden.

Bei einem zweiten Ansatz wurde 15 Stunden bei 220° geschüttelt. Beim Aufarbeiten wurden 0,2 g Säure zurückgewonnen. Aus der ätherischen Lösung schied sich eine Substanz aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 146—147° schmolz und identisch war mit dem früher gewonnenen Produkt von demselben Schmelzpunkt.

3. 2 g Säure wurden wie unter 1. beschrieben bei 200 mm Druck destilliert. Zwischen 170° und 200° ging ein Produkt über, das in bekannter Weise aufgearbeitet wurde. Es wurden 1,1 g des Körpers vom Schmelzp. 146 bis 147° erhalten. Außerdem wurden 0,6 g Methylphenanthrencarbonsäure zurückgewonnen.

4. 0,6 g Säure wurden in das Calciumsalz verwandelt und in einem Anschützkölbchen im Luftbad bei 160 mm Druck der Destillation unterworfen. Zwischen 210° und 250° destillierte ein gelbes Öl über, das in der Vorlage allmählich erstarrte. Es war leicht in Äther löslich. Aus der ätherischen Lösung blieb nach dem Schütteln mit Soda, Trocknen und Eindunsten ein gelbes Öl zurück, das mit alkoholischer Pikrinsäure aber keine Fällung gab.

5. 1,5 g Säure wurden im Anschützkölbchen im

Digitized by Google

Vakuum von 250 mm erwärmt. Nachdem die Masse geschmolzen war und die Destillation begann, wurde der Druck allmählich verringert, so daß er am Schlusse des Versuchs 60 mm betrug. Auch auf diese Weise gelang die Kohlensäureabspaltung nicht. Die Destillation wurde durch die Druckverringerung nur beschleunigt und die Verkohlung herabgesetzt. Der Versuch lieferte 0,3 g Säure zurück und 0,8 g eines Körpers vom Schmelzpunkt 147°, der sich mit den früher gewonnenen Produkten von demselben Schmelzpunkt als identisch erwies. Zur Analyse wurde er einmal aus Methylalkohol, dann aus Ligroin umkrystallisiert.

6,333 mg gaben 18,860 CO_2 uud 3,268 H_2O.
5,037 mg „ 15,010 CO_2 „ 2,665 H_2O.
5,205 mg „ 15,50 CO_2 „ 2,505 H_2O.

Ber. für Methylphenanthren $C_{15}H_{12}$: C = 93,7, H = 6,3.

	Ber. für $C_{17}H_{14}O_2$ (250,11)	Gef.		
C	81,56	81,22	81,27	81,22
H	5,64	5,77	5,92	5,39

Unter Zugrundelegung des Phenanthrengerüsts für diesen Körper konnte er nur der Methylester der 7-Methylphenanthren-10-carbonsäure sein. Wir haben diesen dargestellt durch Verestern der 7-Methylphenanthren-10-carbonsäure mit Methylalkohol und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Ligroin schmolz er bei 104—105°, war also nicht mit dem obigen Körper identisch.

Verhalten des Körpers vom Schmelzp. 146—147° gegen Alkali und Soda.

0,5 g wurden 5 Stunden mit 10 prozentiger Natronlauge gekocht, wobei er langsam bis auf Spuren in Lösung ging. Nach dem Filtrieren wurde mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Es schied sich ein Öl ab, das jedoch bald krystallisierte und aus Eisessig umkrystallisiert den Schmelzp. 146—147° zeigte. Es war identisch mit dem Ausgangsmaterial.

Digitized by Google

Auch in Ammoniak und in Soda geht der Körper in der Wärme, wenn auch sehr schwer in Lösung und fällt auf Zusatz von Säure unverändert wieder aus.

Oxydation des Körpers vom Schmelzp. 146—147°. 0,2 g wurden in Eisessiglösung mit Chromsäure oxydiert, das resultierende Produkt gab aber nicht die Laubenheimersche Reaktion auf Phenanthrenchinone.

Versuche zur Oxydation von 7-Methylphenanthren-10-carbonsäure.

0,5 g wurden mit 1,8 g Kaliumbichromat, 2,4 g konz. Schwefelsäure und 6,3 g Wasser oxydiert. Nach beendeter Reaktion wurde mit Wasser verdünnt und das Oxydationsprodukt (0,5 g) abfiltriert. Zur Reinigung wurde es in Methylalkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Es wurde bei etwa 168° weich und schmolz bei etwa 180°. In Benzol ist das Produkt schwer löslich, krystallisiert aber erst auf Zusatz von Ligroin wieder aus. Es zeigte keine Laubenheimersche Reaktion und war vermutlich verunreinigtes Ausgangsmaterial. Die Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung führte ebenfalls zu keinem Resultat.

C. Kondensation von o-Nitrophenylessigsäure mit m-Toluylaldehyd und Trennung der entstandenen 5- und 7-Methylphenanthren-10-carbonsäuren (I) und (II).

Zur Darstellung der o-Nitrophenylessigsäure benutzten wir ein von Reissert[1]) angegebenes Verfahren. In eine Lösung von 6,9 g Natrium in 69 g absolutem Alkohol wurden 43,8 g Oxalsäurediäthylester und 41,1 g o-Nitrotoluol (je $^3/_{10}$ Mol.) eingetragen und das Gemisch 10 Minuten gekocht. Darauf wurde unter Kühlung vorsichtig mit Wasser zersetzt und Wasserdampf durch das Gemisch geleitet, bis alles Öl übergegangen war. Die Lösung lieferte auf Zusatz der berechneten Menge Salzsäure (50 g Säure von 20 Proz.) teils direkt, teils nach

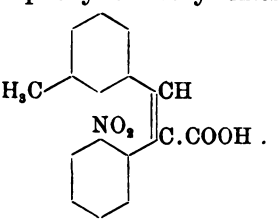
[1]) Privatmitteilung an F. Mayer.

Digitized by Google

dem Ausäthern 29 g o-Nitrophenylbrenztraubensäure (72 Proz. der Theorie). Die erhaltene o-Nitrophenylbrenztraubensäure wurde in der 20 fachen Menge 2 prozentiger Natronlauge gelöst und unter Turbinieren so lange mit 30 prozentigem Wasserstoffsuperoxyd versetzt, bis die Lösung fast entfärbt war. Dann wurde angesäuert, wobei die o-Nitrophenylessigsäure als krystallinisch erstarrender Niederschlag ausfiel. Sie wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser, nötigenfalls unter Zusatz von etwas Tierkohle, gereinigt. Ausbeute 15,5 g reine Säure vom Schmelzp. 141°.

Da das Kaliumsalz dieser Säure sehr leicht zersetzlich ist, wurde für die Kondensation mit m-Toluylaldehyd das Natriumsalz der o-Nitrophenylessigsäure dargestellt. Auch dieses zersetzte sich leicht und konnte aus der wäßrigen Lösung am besten durch Eindampfen im Vakuum bei möglichst niederer Temperatur gewonnen werden. Zur weiteren Verwendung wurde es 1—2 Tage auf etwa 100° erwärmt. Nach dem Zusammenbacken wurde immer wieder im Mörser gepulvert und öfters umgeschaufelt. Zum Schluß konnte die Trockentemperatur bis auf etwa 120° gesteigert werden, ohne daß eine nennenswerte Zersetzung eintrat.

α-(2-Nitrophenyl)-β-(3-methylphenyl)-acrylsäure
(α-2-Nitrophenyl-3-methylzimtsäure),



5 g o-nitrophenylessigsaures Natrium (etwa $^1/_{40}$ Mol.) wurden in bekannter Weise mit 3,3 g m-Toluylaldehyd, 0,5 g frisch geschmolzenem Chlorzink und 20 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid kondensiert. Rohausbeute (schwankend) 2—3 g Nitrosäure (29—43 Proz.)

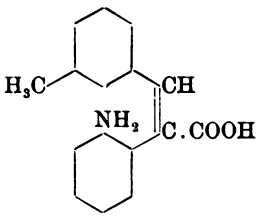
Digitized by Google

Die Säure ist schwer löslich in Eisessig und Benzol und fällt aus der benzolischen Lösung auf Zusatz von Ligroin wieder aus. Sie wurde zur Analyse einmal aus Eisessig umkrystallisiert und bildet dann kleine, fast weiße Prismen und Würfel vom Schmelzp. 180—181°.

5,807 mg gaben 14,418 CO_2 und 2,460 H_2O.
0,1046 g „ 4,8 ccm Stickgas bei 16° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{13}O_4N$ (283,11)	Gef.
C	67,82	67,72
H	4,63	4,74
N	4,95	5,26

α-(2-Aminophenyl)-β-(3-methylphenyl)-acrylsäure (α-2-Aminophenyl-3-methylzimtsäure),



10 g Nitrosäure (etwa $^2/_{50}$ Mol.) wurden in der früher beschriebenen Weise reduziert und das Reduktionsgemisch wie dort aufgearbeitet. Rohausbeute 2,5 g (27 Proz.). Die Säure ist ziemlich löslich in Methylalkohol und schwer löslich in Benzol. Sie läßt sich aber aus benzolischer Lösung nicht krystallinisch gewinnen. Zur Analyse wurde sie zweimal aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Die Säure bildet mikroskopisch kleine Krystalle, die bei 133° schmelzen.

5,490 mg gaben 15,240 CO_2 und 3,275 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{15}O_2N$ (253,13)	Gef.
C	75,85	75,71
H	5,97	6,68

Verwandlung der α-(2-Aminophenyl)-β-(3-methylphenyl)-acrylsäure in die Methylphenanthrencarbonsäuren (I) und (II).

2,5 g Natriumsalz der Aminosäure wurden in der schon beschriebenen Weise diazotiert. Die Diazolösung

Digitized by Google

wurde filtriert und die klare Lösung mit 3 g Kupferpulver geschüttelt. Die Farbe der Lösung schlug von gelb nach grün um. Die Lösung wurde filtriert und der Rückstand (Kupfer und Methylphenanthrencarbonsäure) auf dem Wasserbad mit verdünntem Ammoniak erwärmt. Dann wurde wieder filtriert, mit heißem Ammoniak nachgewaschen und die ammoniakalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Das Gemisch der entstandenen Methylphenanthrencarbonsäuren wurde abgesaugt und auf Ton getrocknet. Die Mischung sinterte bei 125° etwas zusammen, bei 150° wurde sie weich und schmolz bei etwa 170°.

Trennung der isomeren Methylphenanthrencarbonsäuren und Identifizierung derselben.

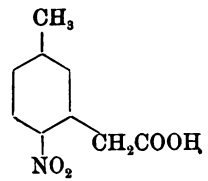
Zur Ausführung dieser Operation stand uns nicht ganz 1 g des Gemisches zur Verfügung. Es wurde viermal aus Eisessig umkrystallisiert und jedesmal durch scharfes Absaugen von der Mutterlauge getrennt. Nach dieser Behandlung mit Eisessig schmolz das Produkt bei 251—252° und gab mit reiner 7-Methylphenanthren-10-carbonsäure gemischt keine Depression (Schmelzpunkt der Mischung 251—252°, Schmelzpunkt der 7-Methylphenanthren-10-carbonsäure 252°).

Die Eisessigmutterlaugen wurden mit Wasser versetzt und das entstandene Produkt nach dem Filtrieren und Trocknen zweimal aus ungenügenden Mengen Methylalkohol umkrystallisiert, wobei jedesmal vom Rückstand abfiltriert wurde. Der Schmelzpunkt war dann bei 209°. Die 5-Methylphenanthren-10-carbonsäure schmilzt bei 211°. Eine Mischung beider Säuren zeigte den Schmelzpunkt 210—211°, womit die Identität erwiesen war. Die 5-Methylphenanthren-10-carbonsäure war in wesentlich geringerer Menge in dem Gemisch vorhanden als die 7-Methylphenanthren-10-carbonsäure.

Digitized by Google

D. Darstellung und Eigenschaften der 7-Methylphenanthren-9-carbonsäure.

Darstellung der 6-Nitro-3-methylphenylessigsäure,



Zur Darstellung der 6-Nitro-3-methylphenylessigsäure schlugen wir das von Reissert[1]) angegebene und bei der o-Nitrophenylessigsäure beschriebene Verfahren ein. 140 g 2-Nitro-1,5-xylol wurden portionsweise mit der berechneten Menge Oxalsäurediäthylester kondensiert. Nach der Zersetzung mit Wasser leiteten wir auf 180° überhitzten Wasserdampf durch die Flüssigkeit, wobei nach kurzer Zeit alles Öl übergegangen war. Der Kolbenrückstand wurde filtriert und mit der berechneten Menge Salzsäure versetzt, wobei sich die 6-Nitro-3-methylphenylbrenztraubensäure als ein dünnflüssiges, dunkles Öl abschied, welches beim Reiben in eine halbfeste Masse überging. Sie wurde abgesaugt, durch Pressen möglichst vollständig von anhaftender Flüssigkeit befreit und ohne weitere Reinigung auf 6-Nitro-4-methylphenylessigsäure verarbeitet.

100 g dieser Brenztraubensäure wurden in der 20fachen Menge 2prozentiger Natronlauge unter Turbinieren gelöst und so lange 30prozentiges Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt, bis keine Farbänderung mehr eintrat. Dann wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei die 6-Nitro-3-methylphenylessigsäure als krystallinischer, durch Öl und Harz aber stark verunreinigter Niederschlag ausfiel. Zur Reinigung wurde sie nach dem Filtrieren und Abpressen am Rückflußkühler mit Wasser gekocht. Dann wurde siedend vom zurückgebliebenen Öl abfiltriert und das Filtrat nochmals mit Tierkohle

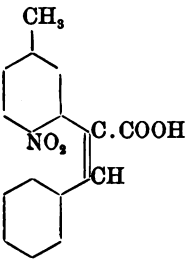
[1]) Privatmitteilung an F. Mayer.

Digitized by Google

aufgekocht. Nachdem wieder heiß filtriert war, schied sich die Säure in fast farblosen, langen Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 149° schmolzen. Ausbeute 16,5 g (etwa 6 Proz. ber. auf 2-Nitro-1,5-xylol).

Die Lösung des aus dieser Säure gewonnenen Kaliumsalzes wurde der leichten Zersetzlichkeit des Salzes wegen im Vakuum bei möglichst niederer Temperatur eingedampft. Nach dem Pulvern läßt sich das Salz unter öfterem Umschaufeln bei etwa 110° trocknen. Es ist sehr hygroskopisch.

α-(2-Nitro-5-methylphenyl)-β-phenylacrylsäure
(α-2-Nitro-5-methylphenylzimtsäure),



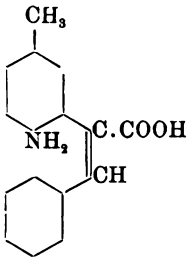
4,6 g 6-Nitro-3-methylphenylessigsaures Kalium wurden mit 2,1 g Benzaldehyd (je $^1/_{50}$ Mol.), 0,5 g frisch geschmolzenem Chlorzink und 20 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid in der üblichen Weise kondensiert und aufgearbeitet. Aus vier solchen Ansätzen erhielten wir 4,5 g Nitrosäure (19,6 Proz.). Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig und nochmaligem aus Benzol und Ligroin zeigte sie den Schmelzp. 202—203°. Sie bildet undeutliche mikroskopische Krystalle von ganz schwach gelblicher Farbe, die in Eisessig und Benzol schwer, in Ligroin unlöslich sind.

7,382 mg gaben 18,520 CO_2 und 3,385 H_2O.
7,050 mg „ 17,70 CO_2 „ 2,420 H_2O.
7,620 mg „ 19,060 CO_2 „ 2,720 H_2O.
0,1256 g „ 5,4 ccm Stickgas bei 18° und 758 mm Druck.
6,970 mg „ 0,313 ccm „ „ 17,5° „ 717 mm „ .

Digitized by Google

	Ber. für $C_{16}H_{13}O_4N$ (283,11)		Gef.	
C	67,82	68,42	68,47	68,38
H	4,63	5,13	3,84	4,00
N	4,95	4,93	4,87	—

α-(2-Amino-5-methylphenyl)-β-phenylacrylsäure
(α-2-Amino-5-methylphenylzimtsäure),



4 g Nitrosäure wurden in der schon beschriebenen Weise reduziert. Ausbeute 2,5 g Aminosäure (69,5 Proz.). Die Säure ist leicht löslich in Eisessig, schwer löslich in Methylalkohol und Benzol und kaum löslich in Ligroin. Es gelingt aus Methylalkohol die Aminosäure in fast farblosen, rhombischen Täfelchen zu isolieren, die bei 153—154° schmelzen. Bei nochmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol steigt der Schmelzpunkt dann auf 189° und die Säure ist dann stark gelb gefärbt. Zur Analyse wurde nochmals aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert.

9,685 mg gaben 27,082 CO_2 und 5,015 H_2O

	Ber. für $C_{16}H_{15}O_2N$ (253,13)	Gef.
C	75,85	76,26
H	5,97	5,79

Hier zeigte sich also die schon von Pschorr[1]) beobachtete Tatsache, daß diese Aminosäuren in zwei Modifikationen, einer gelb gefärbten und einer farblosen auftreten, die sich durch den Schmelzpunkt unterscheiden. Die farblose Modifikation geht durch Erwärmen in die gelbe über.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 498 (1896).

Digitized by Google

7-Methylphenanthren-9-carbonsäure (Formel III).

3,5 g Aminosäure wurden, wie früher beschrieben, diazotiert. Die filtrierte Diazolösung wurde auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sich die Methylphenanthrencarbonsäure in harzigem Zustand abschied. Zur Reinigung wurde die Masse in Sodalösung aufgenommen, diese Lösung mit Tierkohle gekocht und nach dem Filtrieren mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Sie wurde dann einmal aus Eisessig und dann aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert und schmolz bei 227°. Sie bildet ganz feine prismatische Säulchen. Die Ausbeute betrug 0,1 g reine Säure (3 Proz.).

0,0727 g gaben 0,2170 CO_2 und 0,0351 H_2O.

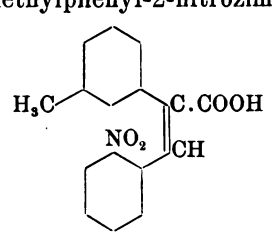
	Ber. für $C_{16}H_{12}O_2$ (236,10)	Gef.
C	81,32	81,41
H	5,13	5,40

Oxydation von 7-Methylphenanthren-9-carbonsäure.

0,5 g Säure wurden mit 1,8 g Kaliumbichromat, 2,4 g konz. Schwefelsäure und 6,3 g Wasser 10 Stunden gekocht. Nach dem Verdünnen mit Wasser schied sich ein braunes Produkt ab, das abfiltriert wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol zeigte der ziegelrot gefärbte Körper die Laubenheimersche Reaktion auf Phenanthrenchinone. Die Menge war zu einer Analyse zu gering.

E. Kondensation von m-Tolylessigsäure mit o-Nitrobenzaldehyd und Isolierung der gebildeten Säuren (III) und (IV).

α-(3-Methylphenyl)-β-(2-nitrophenyl)-acrylsäure
(α-3-Methylphenyl-2-nitrozimtsäure)



Digitized by Google

Zur Ermittlung der besten Ausbeute wurden hier zwei Versuchsreihen angesetzt. Einmal wurde im offenen Gefäß kondensiert unter dauerndem Einleiten eines schwachen Kohlensäurestromes über die Oberfläche der Flüssigkeit, das andere Mal durch Erhitzen im Einschlußrohr in Kohlensäureatmosphäre. Die Versuche im Bombenrohr lieferten schlechtere Ausbeuten als die entsprechenden Versuche im offenen Gefäß. Deshalb wurde bei allen Kondensationen nur die erstere Darstellungsweise angewandt. Beide Versuchsreihen zeigten auch, daß bei Verwendung des Kaliumsalzes der m-Tolylessigsäure bessere Ausbeuten erzielt wurden als bei Kondensationen mit Natriumsalz.

4,7 g m-tolylessigsaures Kalium[1]) und 3,8 g o-Nitrobenzaldehyd (je $^1/_{40}$ Mol.) wurden mit 0,5 g Chlorzink und 20 ccm Essigsäureanhydrid kondensiert und aufgearbeitet. Rohausbeute: 5,2 g (66,7 Proz.). Die Säure ist schwer löslich in Eisessig und Benzol, unlöslich in Ligroin. Zur Analyse wurde sie einmal aus Eisessig, ein zweites Mal aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert. Bei langsamer Abkühlung schied sich die Säure in mikroskopisch kleinen, fast weißen Krystallen ab, welche bei 141—142° schmolzen.

0,1374 g gaben 0,3414 CO_2 und 0,0602 H_2O.
0,1536 g „ 6,4 ccm Stickgas bei 20° und 761,2 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{13}O_4N$ (283,11)	Gef.
C	67,82	67,76
H	4,63	4,90
N	4,95	4,75

Ein in Benzol unlöslicher Rückstand erwies sich als o-Nitrozimtsäure (Schmelzp. 240°), die in geringer Menge bei der Kondensation entstanden war.

Methylester der α-(3-Methylphenyl-β-(2-nitrophenyl)-acrylsäure.

Der Methylester entstand aus der Säure beim Behandeln mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure. Er

[1]) Einzelheiten der Darstellung der m-Tolylessigsäure vgl. Gerhard Balle, Zur Kenntnis der Pschorrschen Phenanthrensynthese. Dissert., Frankfurt a. M. 1914.

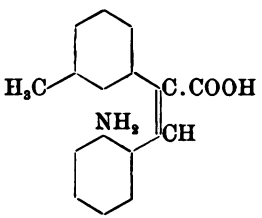
Digitized by Google

läßt sich aus Ligroin umkrystallisieren und bildet fast farblose, ganz schwach gelbliche Nädelchen, die bei 70—71° schmelzen.

0,1560 g gaben 6,6 ccm Stickgas bei 15° und 754 mm Druck.

Ber. für $C_{17}H_{15}O_4N$ (297,13)	Gef.
N 4,72	4,89

α-(3-Methylphenyl)-β-(2-aminophenyl)-acrylsäure (α-3-Methylphenyl-2-aminozimtsäure),



5,6 g Nitrosäure ($^1/_{50}$ Mol.) wurden in der schon beschriebenen Weise reduziert. Rohausbeute 4 g (80 Proz.). Die Säure ist schwer löslich in Methylalkohol und Benzol, in Ligroin ist sie fast unlöslich. Zur Analyse wurde sie durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol, Lösen in Benzol und Fällen der heißen benzolischen Lösung mit Ligroin gereinigt. Schmelzp. 152—153°.

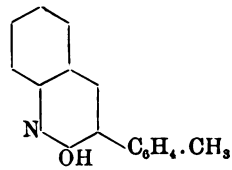
Aus Methylalkohol krystallisiert sie in citronengelben, aus Benzol-Ligroin in farblosen, würfelförmigen Krystallen. Bei höherer Temperatur, z. B. im Schmelzpunktsrohr, scheint auch hier die farblose Modifikation in die gelbe überzugehen.

0,1470 g gaben 0,4112 CO_2 und 0,0696 H_2O.
0,1728 g „ 0,4850 CO_2 „ 0,0958 H_2O.
0,1435 g „ 0,4018 CO_2 „ 0,0804 H_2O.
0,1632 g „ 7,8 ccm Stickgas bei 20° und 759 mm Druck.

Ber für $C_{16}H_{15}O_2N$ (253,13)		Gef.	
C	75,85	76,29	76,55 76,36
H	5,97	5,30	6,20 6,27
N	5,54	—	— 5,44

Digitized by Google

Carbostyrilderivat der α-(3-Methylphenyl)-β-(2-aminophenyl)-acrylsäure: 2-Oxy-3-(3-methylphenyl)-chinolin.



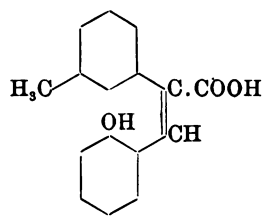
1,2 g Aminosäure wurden mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid und 5 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde die Reaktionsflüssigkeit in 50 ccm Wasser gegossen und auf dem Wasserbad erwärmt. Nach einiger Zeit wurde abfiltriert und das Carbostyril aus Eisessig umkrystallisiert. Rohausbeute etwa 1 g. Es bildet undeutliche, fast weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 213—214°.

0,1408 g gaben 0,4228 CO_2 und 0,0724 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{13}ON$ (235,11)	Gef.
C	81,66	81,90
H	5,57	5,75

Verwandlung der α-(3-Methylphenyl)-β-(2-aminophenyl)-acrylsäure in das Gemisch

der Säuren (III) und (IV), daneben Bildung von:



α-(3-Methylphenyl)-β-(2-oxyphenyl)-acrylsäure.

5 g Aminosäure ($^2/_{100}$ Mol.) wurden in der bekannten Weise diazotiert. Nach beendeter Reaktion wurde filtriert und die klare Diazolösung auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sich unter Stickstoffentwicklung das Säuregemisch als amorpher, flockiger Niederschlag aus-

Digitized by Google

schied, der beim Aufstreichen auf Ton krystallinisch wurde. Die Mischung schmolz zwischen 160° und 180°. Bei verschiedenen Versuchen haben wir zum Teil reines, fast farbloses Material bekommen, zum Teil war das entstandene Säuregemisch durch Farbstoff braun gefärbt.

1. *Trennung eines Gemisches, welches die 5-Methylphenanthren-9-carbonsäure und die α-(3-Methylphenyl)-β-(2-oxyphenyl)-acrylsäure enthielt.*

2,6 g Gemisch wurden in 105 ccm siedendem Benzol gelöst. Das mit einem Steigrohr versehene Gefäß wurde dann 6 Stunden in Wasser von 50° gestellt. Dann wurde schnell filtriert und das Filtrat noch 6 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen. Die ausgeschiedene Säure schmolz bei 210° unter vorherigem Erweichen und Zersetzung, und der Schmelzpunkt konnte durch Umkrystallisieren aus Eisessig nicht erhöht werden. Aus dem Filtrat schieden sich bei gewöhnlicher Temperatur Krystalle ab, die ebenfalls bei 210° unter vorherigem Erweichen und Zersetzung schmolzen und mit der ersten Krystallisation identisch waren. Die Mutterlauge lieferte über Nacht eine weitere Krystallisation vom Schmelzp. 173—175°. Alle Versuche, den Körper vom Schmelzp. 210° durch fraktionierte Krystallisation weiter zu zerlegen, blieben erfolglos. Alle Endmutterlaugen lieferten beim Eindunsten Krystalle vom Schmelzpunkt 175°.

Die Säure vom Schmelzp. 210° wurde zweimal aus Eisessig und einmal aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert.

5,743 mg gaben 15,920 CO_2 und 3,125 H_2O.

Ber. für $C_{16}H_{14}O_3$ (254,11) α-(3-Methylphenyl)-β-(2-oxyphenyl)-acrylsäure		Gef.
C	75,56	75,60
H	5,55	6,09

Die Fraktionen vom Schmelzp. 175° wurden durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig und aus

Digitized by Google

Benzol und Ligroin gereinigt, wobei der Schmelzpunkt bis auf 190° stieg.

5,370 mg gaben 16,010 CO_2 und 2,485 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_2$ (236,10)	Gef.
C	81,32	81,31
H	5,13	5,18

2. *Trennung eines Gemisches, welches 5-Methylphenanthren-9-carbonsäure, α-(3-Methylphenyl)-β-(2-oxyphenyl)-acrylsäure, aber auch 7-Methylphenanthren-9-carbonsäure enthielt.*

3 g des braun gefärbten Säuregemisches wurden mit siedendem Benzol behandelt, wobei außer einem geringen Rückstand alles in Lösung ging. Es wurde bei der Siedetemperatur des Benzols filtriert. Der Rückstand erwies sich nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig als Säure vom Schmelzp. 210° (Oxysäure). Das Filtrat wurde eine Stunde am Rückflußkühler mit Tierkohle gekocht, wobei fast vollständige Entfärbung eintrat. Nachdem heiß filtriert war, wurde die Lösung wieder in Wasser von 50° gestellt und das oben beschriebene Verfahren der fraktionierten Krystallisation eingeschlagen. Bei 50° krystallisierte dieses Mal ein Körper vom Schmelzp. 185° aus, dessen Schmelzpunkt aber nach viermaligem Umkrystallisieren auf 222° stieg und der sich als identisch mit 7-Methylphenanthren-9-carbonsäure (Schmelzp. 227°) erwies. Eine Mischung mit dieser Säure schmolz bei 225°. Die Krystallisation bei gewöhnlicher Temperatur sowie sämtliche Mutterlaugen lieferten wieder die Methylphenanthrencarbonsäure vom Schmelzp. 190°.

Der bei einem Vorversuch aus den Laugen eines solchen Gemisches isolierte Körper vom Schmelzp. 98° gab bei der Analyse folgende Werte.

7,520 mg gaben 22,420 CO_2 und 3,80 H_2O.
7,465 mg „ 22,095 CO_2 „ 2,995 H_2O.

		Gef.
C	80,66	80,72
H	5,66	4,49

Digitized by Google

Der Körper ist in Soda und Alkali selbst beim Erwärmen sehr schwer löslich und fällt aus dieser Lösung mit Säure unverändert wieder aus.

Versuche zur Abspaltung der Kohlensäure aus der 5-Methylphenanthren-9-carbonsäure.

1. 1 g Säure wurde mit 20 ccm Eisessig 10 Stunden im geschlossenen Rohr bei 200—210° geschüttelt. Es wurde alle Säure unverändert wiedergewonnen.

2. Eine Probe der Säure wurde bei 200 mm Druck der Destillation im Anschützkölbchen unterworfen. Bei der Aufarbeitung wurde sowohl aus der ammoniakalischen wie auch aus der ätherischen Lösung nur unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

3. 0,5 g Säure wurden etwa 12 Stunden im geschlossenen Rohr mit einer heiß gesättigten wäßrigen Lösung von Bariumhydroxyd bei 220° geschüttelt. Nach dem Erkalten wurde der Bombeninhalt mit warmer Salzsäure versetzt. Ein weißer Rückstand erwies sich nach dem Filtrieren und Trocknen als unverändertes Ausgangsmaterial.

4. 0,5 g Säure wurden mit 10 prozentiger Schwefelsäure 10—12 Stunden in der Bombe bei 210° geschüttelt. Dabei trat Verkohlung ein. Der Rückstand wurde abfiltriert und mit Äther ausgeschüttelt. Beim Eindampfen der getrockneten ätherischen Lösung blieb eine schmutzige, ölige Masse zurück, die nicht krystallisierte und mit alkoholischer Pikrinsäurelösung keine Fällung gab.

5. 0,5 g Säure wurden mit einem großen Überschuß von Bariumhydroxyd zerrieben und in einem Anschützkölbchen bei 150—200 mm Druck der Destillation unterworfen. Die in der Vorlage sich ansammelnde Flüssigkeit wurde mit Äther behandelt. Beim Eindunsten der ätherischen Lösung blieb kein Rückstand. Der Kolbenrückstand bestand nach der Destillation aus einer gesinterten, schmutziggrauen Masse, aus der sich keine Säure mehr zurückgewinnen ließ.

Digitized by Google

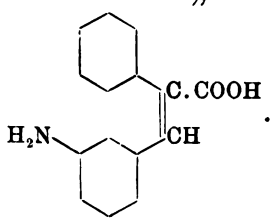
6. 0,5 g Methylphenanthrencarbonsäure wurden im Verbrennungsrohr der Zinkstaubdestillation unterworfen. Im kalten Teil des Rohres schied sich ein gelbes Öl ab. Es wurde zur Reinigung in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und filtriert. Beim Eindampfen hinterblieb ein schmutziggelbes Öl, das nicht krystallisierte und mit alkoholischer Pikrinsäurelösung keine Fällung gab.

Versuch zur Oxydation von 5-Methylphenanthren-9-carbonsäure.

0,5 g Säure wurden mit Chromsäure in Eisessiglösung in der bekannten Weise oxydiert, wobei ein harziges Produkt resultierte, das nicht krystallinisch zu erhalten war und auch nicht die Laubenheimersche Reaktion auf Phenanthrenchinone gab.

Anhang.

1. *Kondensation von Phenylessigsäure mit m-Nitrobenzaldehyd. α-Phenyl-β-(3-aminophenyl)-acrylsäure* (α-Phenyl-3-aminozimtsäure),



3,2 g der zugehörigen und bekannten Nitrosäure[1]) wurden mit 20,9 g Ferrosulfat und 13 g 25 prozentigem Ammoniak in bekannter Weise reduziert und lieferten 2 g Aminosäure, die nach Umkrystallisieren aus Methylalkohol und aus Benzol und Ligroin bei 192° schmolz. Sie bildet fast farblose, glänzende Nadeln.

8,735 mg gaben 23,880 CO_2 und 4,615 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{13}O_2N$ (239,11)	Gef.
C	75,28	74,56
H	5,48	5,91

[1]) Gazz. chim. 25, I, 142 (1895).

Digitized by Google

Diazotierung der α-Phenyl-β-(3-aminophenyl)-acrylsäure und Behandeln der Diazolösung mit Kupferpulver.

1,5 g Aminosäure wurden in der schon beschriebenen Weise diazotiert. Nach längerem Schütteln mit Kupferpulver wurde filtriert. Der Rückstand wurde mehrfach mit heißem Ammoniak ausgewaschen und die vereinigten ammoniakalischen Lösungen mit Säure gefällt. Es schied sich ein flockiger Niederschlag aus, der abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung lieferte nach dem Trocknen und Eindunsten einen in Nadeln krystallisierenden braunen Körper, der in Benzol kaum löslich war. Er wurde in wenig Methylalkohol gelöst, die Lösung mit Tierkohle gekocht und nach dem Filtrieren mit Wasser gefällt. Er schmolz dann bei 172—173° und erwies sich als identisch mit α-Phenyl-β-(3-oxyphenyl)-acrylsäure (Schmelzp. 172°).[1])

2. *Kondensation von Phenylessigsäure mit p-Nitrobenzaldehyd.*

Dieser Versuch wurde mit denselben Mengen (3,5 g phenylessigsaures Kalium und 3 g p-Nitrobenzaldehyd) und in derselben Weise wie der vorige ausgeführt. Er lieferte die α-Phenyl-β-(4-nitrophenyl)-acrylsäure[2]), die bei der Reduktion mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung in äußerst schlechter Ausbeute die α-Phenyl-β-(4-aminophenyl)-acrylsäure ergab. Nach der Diazotierung dieser Säure konnte bei der Behandlung der Diazolösung mit Kupferpulver kein krystallisierender Körper gewonnen werden. Bei beiden Versuchen war also ein Ringschluß nicht eingetreten.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 1998 (1895); **37**, 4132 (1904).
[2]) Gazz. chim. **25**, I, 146, 321 (1895); **31**, II, 83 (1901).

Digitized by Google

Dissoziationsvorgänge in der Zuckergruppe;

von *J. U. Nef.*

[Dritte Abhandlung.][1])

[Mitteilung aus dem Kent Laboratorium für Chemie der Universität Chicago.]

(Eingelaufen am 28. September 1913.)

Nach neunjähriger, außerordentlich mühevoller Arbeit läßt sich endlich das Verhalten aller denkbaren einfachen Zuckerarten in ätzalkalischer Lösung gegen Oxydationsmittel, wie Luft, Wasserstoffhyperoxyd, Quecksilber-, Kupfer- und Silberoxyd, vollständig und in höchst einfacher Weise erklären. Hierzu war vor allem unbedingt nötig das Verhalten dieser Körperklasse gegen Ätzalkalien allein zu verstehen; ich habe mich deshalb in den letzten 6 Jahren andauernd mit diesem Gegenstande beschäftigt. Die vor 3 Jahren publizierte, zweite Abhandlung über Dissoziationsvorgänge in der Zuckergruppe behandelt ausschließlich dieses Thema; das wichtigste Ergebnis war der Nachweis, daß in einer schwach ätzalkalischen Lösung irgend einer gewöhnlichen Zuckerart sich schließlich ein Gleichgewicht einstellt, bei dem *theoretisch* nicht weniger als 116, *tatsächlich* aber, wie es sich in der Folge gezeigt hat, nur 93 verschiedene Substanzen[2]) teilnehmen. Das vorhandene Gleichgewicht kann, bei Abwesenheit eines Oxydationsmittels, durch die Überführung der verschiedenen Zucker in C_3-, C_4-, C_5-, C_6-Saccharinsäuren, einen nicht umkehrbaren Vorgang, gestört werden; ist dagegen auch noch Luft, oder

[1]) Diese Annalen **357**, 214—312 (1907); **376**, 1—119 (1910).

[2]) Eine hierbei äußerst langsam stattfindende Überführung a) in Zuckerharze, b) in Polysaccharide, sowie c) in Saccharinsäuren wird nicht berücksichtigt; zieht man diese noch in Betracht, so sind wohl schließlich mehrere Hunderte von Substanzen in der Lösung vorhanden.

Digitized by Google

irgend ein anderes Oxydationsmittel, zugegen, so bildet sich durch Oxydation der 47 vorhandenen Zucker ein furchtbares Gemisch von Kohlensäure, Ameisensäure, Glykolsäure, Oxalsäure, dl-Glycerinsäure, isomeren -Trioxybuttersäuren (4), -Tetraoxyvaleriansäuren (8) und -Pentaoxycapronsäuren (8), mit deren Trennung und quantitativen Isolierung ich mich schon seit 9 Jahren beschäftigt habe.

Die Lage hat sich nun in der Zwischenzeit in den folgenden drei, I., II., III., wichtigen, wenn auch nicht gerade wesentlichen Punkten geändert.

I. *Die Spaltung der Hexosen nach allen drei theoretisch möglichen Richtungen.*

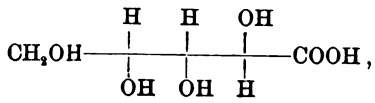
Es konnte erstens festgestellt werden, daß die Hexosen in ätzalkalischer Lösung — durch die Entstehung von 1,2-, 2,3- und 3,4-Hexosedienolen, $CHOH=COH-(\overset{*}{C}HOH)_3-CH_2OH$; $CH_2OH-COH=COH-(\overset{*}{C}HOH)_2-CH_2OH$; $CH_2OH-\overset{*}{C}HOH-COH=COH-\overset{*}{C}HOH-CH_2OH$, und deren spontanen Zerfall — sich gleichzeitig a) in Formaldehyd und Aldopentosen (8); b) in Diose und Aldotetrosen (4); c) in 2 Mol. dl-Glycerinaldehyd spalten.

Ein Zerfall nach b) und c) ist ja schon durch die früheren Versuche festgestellt worden, aber ich habe namentlich wiederholt betont[1]), daß es mir, trotz eifrigen Suchens, niemals gelungen sei, eine Spaltung der Hexosen nach a) experimentell festzustellen.

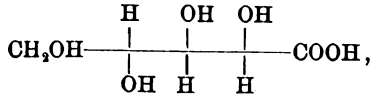
Eine solche Zersplitterung findet nun tatsächlich in großem Maßstabe statt; es hat sich nämlich herausgestellt, daß die von Spoehr[2]) bzw. von Lucas[3]) bei der Oxydation von d-Glucose bzw. d-Galaktose in alkalischer Lösung mit Luft oder Wasserstoffhyperoxyd in großer Menge erhaltene Säure mit d-Arabonsäure,

[1]) Diese Annalen **357**, 259, 268 (1907); **376**, 7, 52, 111 (1910).
[2]) Amer. chem. Journ. **43**, 238 (1910).
[3]) Diese Annalen **376**, 55 Fußnote (1910).

Digitized by Google



bzw. mit d-Lyxonsäure,



identisch ist.[1]) Diese beiden Säuren sind nämlich früher irrtümlicherweise als Hexonsäuren, d. h. als α-oxymethylierte d-Arabon- und d-Lyxonsäuren, angesehen worden. Es hat sich dann bald weiter gezeigt, daß jede dieser Säuren ebenfalls aus d-Glucose bzw. d-Galaktose bei der Behandlung mit Fehlingscher Lösung, u. a. dgl. m., entsteht. Eine sorgfältige Wiederholung der Versuche mit Traubenzucker bzw. d-Galaktose und achtfach normaler Natronlauge[2]) wird daher wohl auch zweifellos die Bildung der zwei optisch-aktiven C_5-Metasaccharinsäuren, die d-Erythro- und die l-Threo-1,3,4-trioxyvaleriansäure, feststellen; diese Säuren entstehen selbstverständlich aus durch Dissoziation von α-1,2-d-Glucosedienol, bzw. α-1,2-d-Galaktosedienol gebildeter d-Arabinose bzw. d-Lyxose.

II. *Beschränkte Gleichgewichtsverhältnisse bei den Tetrosen, Pentosen und Hexosen.*

Ein zweiter ganz besonders wichtiger Fortschritt war der Nachweis, daß bei einzelnen Gruppen von Zuckerarten ein viel beschränkterer Gleichgewichtszustand existiert, sobald man die Menge des vorhandenen Ätzalkalis von mehr als einem Äquivalent auf $^1/_{20}$ Äquivalent herunterbringt. d-Glucose bzw. d-Galaktose gehen z. B. unter diesen Bedingungen *nur* in ein Gemisch von sechs (siehe unten) isomeren optisch-aktiven Hexosen

[1]) Siehe experimentellen Teil und namentlich auch die Dissertation von J. W. E. Glattfeld, Amer. chem. Journ. **50**, 135—157 (1913).

[2]) Diese Annalen **376**, 52, 89 (1910).

Digitized by Google

der zugehörigen Reihe[1]) über. Die l-Arabinose bzw. die l-Xylose gibt, unter ähnlichen Umständen, nur ein Gemisch von je drei optisch-aktiven Pentosen — nämlich l-Arabinose, l-Ribose und l-Erytho-2-ketopentose, bzw. l-Xylose, d-Lyxose und l-Threo-2-ketopentose. Und endlich wird d-Erythrose bzw. l-Erythrose hierbei in ein Gemisch von d-Erythrose, l-Threose und d-2-Ketotetrose, bzw. in ein Gemisch von deren drei Antipoden umgewandelt.

Die verschiedenen Hexose-, Pentose- und Tetrosedienole (welche ja zweifellos die gegenseitige Umwandlung der einzelnen Glieder einer Gruppe vermitteln) zerfallen mithin unter diesen Bedingungen gar nicht, durch Spaltung nach I, in niedere Aldosen! Dies kann wohl nur darauf beruhen, daß die vorhandenen Konzentrationen äußerst gering sind; es kann z. B. bei einem 1,2-Hexosedienol Dissoziation nach

$$CH_2OH\,COH{=}COH(\overset{*}{C}HOH)_2\,CH_2OH \rightleftarrows CH_2OH\,COH{=} + {=}COH(\overset{*}{C}HOH)_2{-}CH_2OH,$$

ähnlich wie bei KN:C=C:NAg nach KN:C= und AgN:C=, existieren, ohne daß *tatsächlich* Diose, $CH_2OH\,CHO$, und Tetrosen, $OCH{-}(\overset{*}{C}HOH)_2\,CH_2OH$, bzw. KN=C und AgN=C, gebildet werden (vgl. exper. Teil I, D).[2])

Zwei weitere ganz besonders überraschende Ergebnisse bei dem Studium des in Rede stehenden beschränkten Gleichgewichts zwischen einzelnen optisch-aktiven Tetrosen, Pentosen bzw. Hexosen waren wie folgt: erstens der Nachweis, daß, sobald Gleichgewicht eingetreten ist, die *relative* Menge der vorhandenen Zucker *ganz auffallend verschieden* ist, und zweitens, daß die Ketosen nur nach ganz bestimmten Richtungen enolisiert werden,

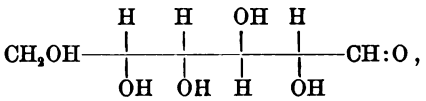
[1]) Diese Annalen **357**, 295 (1907); **376**, 8 (1910); Amer. chem. Journ. **43**, 229 (1910).

[2]) Vgl. diese Annalen **298**, 215, 313 (1897); **357**, 233 (1907); **376**, 79, 112 (1910) und Journ. amer. chem. Soc. **30**, 647—648 (1908) und Amer. chem. Journ. **30**, 466 Fußnote (1903).

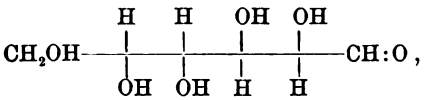
Digitized by Google

d. h. sie bilden nur *einzelne bevorzugte* und nicht alle theoretisch denkbaren Olefindienole.

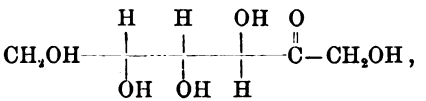
Eine 30 prozentige wäßrige Lösung von d-Glucose, d-Mannose bzw. d-Fructose kommt z. B. beim Stehenlassen bei 15—20° mit $^1/_{20}$ Äquivalent Calciumhydroxyds erst nach etwa 3 Monaten in völliges Gleichgewicht; die Lösung enthält dann, nebst etwas Zuckerharz und bedeutenden Mengen von Polysacchariden — den Kondensations- bzw. Polymerisationsprodukten der sechs einfachen Hexosen, siehe III — die deshalb nachträglich mittels $^n/_{20}$-Schwefelsäure hydrolysiert werden müssen, ein Gemisch von d-Glucose,



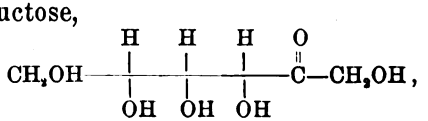
d-Mannose,



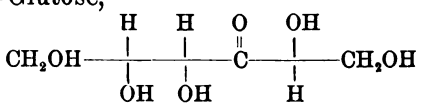
d-Fructose,



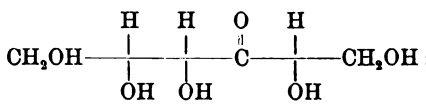
d-Pseudofructose,



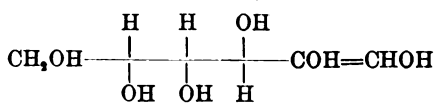
α- und *β*-d-Glutose,



und

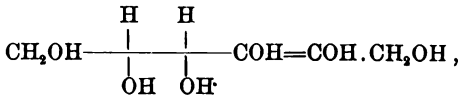


es können *deshalb nur noch* *α*-1,2-d-Glucosedienol,

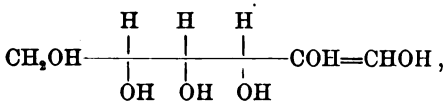


Digitized by Google

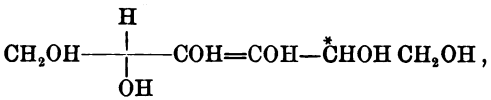
und 2,3-d-Glucosedienol,



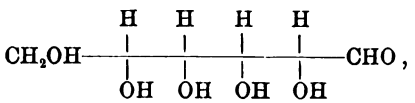
in dieser Lösung vorhanden sein. Wären β-1,2-d-Glucosedienol,



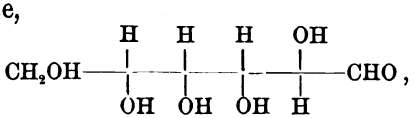
und die beiden Formen des 3,4-d-Glucosedienols,



auch noch vorhanden, so müßten sich, durch Anlagerung von Wasser an die im ersten Dienol vorhandene Olefinbindung, neben d-Pseudofructose auch noch d-Allose,



und d-Latose,



bilden, während die beiden 3,4-d-Glucosedienole durch eine entsprechende Aufnahme von Wasser selbstverständlich allmählich ein Gemisch aller 32 theoretisch möglichen Aldo-, 2-Keto- und 3-Ketohexosen liefern müßten!

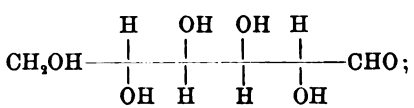
Es läßt sich nun — wie ich gefunden habe — ein Gemisch von Aldosen und Ketosen scharf durch siebentägiges Stehenlassen in kalter, 12 prozentiger, wäßriger Lösung mit Brom trennen; die Aldosen werden hierbei, in der Form von Methylenenolen, bis zu 85 Proz. glatt zu den entsprechenden Aldonsäuren oxydiert, die dann weiter, mittelst Alkaloiden usw., voneinander getrennt und eventuell als solche identifiziert werden können. Die Ketosen werden ihrerseits höchstens nur spurenweise

Digitized by Google

von Brom angegriffen; eine zweite Behandlung derselben mit Halogen usw. entfernt dann die noch vorhandenen Aldosen bis auf Spuren, und man gewinnt deshalb die verschiedenen Ketopentosen und -hexosen, die alle zweifellos in großem Maßstabe in der Natur verbreitet, aber bis jetzt nur zu einem ganz kleinen Teile isoliert worden sind, unverändert wieder zurück.

Untersucht man nun auf diese Weise das in Rede stehende, mit Spuren Kalk aus d-Glucose usw. erhaltene Zuckergemisch, so findet man Ketosen und Aldosen in ungefähr gleicher Menge vorhanden. Aber von Aldosen waren *nur* Dextrose und d-Mannose zugegen, und zwar im Verhältnis von etwa 5 Tln. Traubenzucker zu nur 1 Tl. d-Mannose! Diese Tatsache kann nur darauf beruhen, daß das der d-Fructose, d-Glucose, d-Mannose gemeinsame α-1,2-d-Glucosedienol Wasser unsymmetrisch[1]), d. h. in durchaus ungleichem Maßstabe, an die vorhandene doppelte Bindung anlagert. Die vollständige Abwesenheit von d-Allose und d-Latose beweist, daß d-Pseudofructose vorzugsweise *nur* 2,3-d-Glucosedienol bildet. Diese auf dem Wege der künstlichen Synthese zugänglichen Zuckerarten — d-Allose und d-Latose — können deshalb weder in der Natur noch in der synthetischen Formose vorhanden sein, denn sie müßten bei Gegenwart von Spuren eines Alkalis bzw. eines ähnlich wirkenden Enzymes, *in nicht umkehrbarer Weise*, in die soeben erwähnten sechs Zucker der d-Glucosegruppe übergeführt werden.

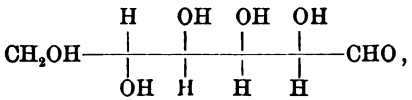
Es existiert nun ein ganz analoges beschränktes Gleichgewicht zwischen den folgenden sechs Gliedern der d-Galaktosereihe: d-Galaktose,



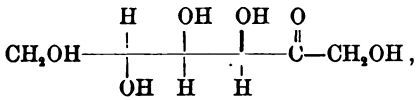
[1]) Diese Annalen **357**, 231—232 (1907); **376**, 101 (1910) und Journ. amer. chem. Soc. **30**, 649 (1908).

Digitized by Google

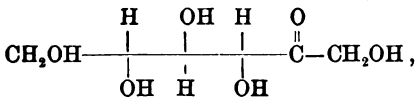
d-Talose,



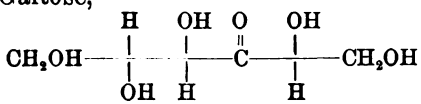
d-Tagatose,



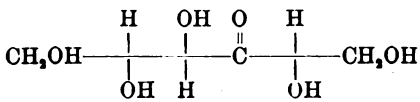
l-Sorbose,



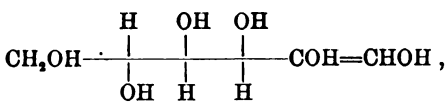
α- und *β*-d-Galtose,



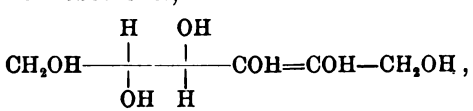
und



es können folglich *nur* noch zwei Olefindienole, nämlich *α*-1,2-d-Galaktosedienol,

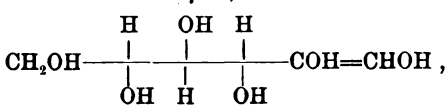


und 2,3-d-Galaktosedienol,

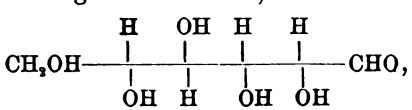


gegenwärtig sein.

Die Anwesenheit von *β*-1,2-d-Galaktosedienol,

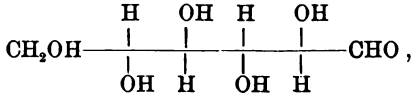


müßte zur Bildung von l-Gulose,

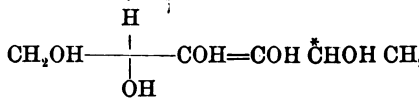


Digitized by Google

und l-Idose



führen, während bei Gegenwart der beiden Formen des 3,4-d-Galaktosedienols,



die ja identisch mit den entsprechenden beiden Formen des 3,4-d-Glucosedienols (siehe oben) sind, sich schließlich ein Gemisch aller 32 denkbaren Aldo-, 2-Keto- und 3-Ketohexosen bilden müßte.

Die soeben besprochene Sachlage ließ sich experimentell in der d-Galaktosereihe ganz besonders scharf feststellen, erstens weil l-Gulonsäure, l-Idonsäure, d-Galaktonsäure und d-Talonsäure — die Oxydationsprodukte der entsprechenden Zuckerarten mit Brom — alle leicht zugängliche Säuren sind; sie konnten deshalb, sowie auch ihre Salze mit den Alkaloiden, gans besonders eingehend studiert, und eventuell leicht voneinander getrennt werden. Zweitens wurden aber auch noch zwei von den vier vorhandenen Ketohexosen, nämlich die d-Tagatose und die l-Sorbose, in großer Menge in krystallinischem Zustand aus dem wie erwähnt erhaltenen Ketosegemisch isoliert; es bleibt deshalb für später nur noch übrig das rohe, von 2-Ketohexosen fast völlig freie Gemisch von α- und β-d-Galtose zu trennen, und diese beiden neuen 3-Ketohexosen krystallisiert und rein zu erhalten. Das etwa zur Hälfte aus Aldosen bestehende Zuckergemisch der d-Galaktosereihe enthielt dagegen keine Spur von l-Gulose oder l-Idose[1]), woraus zu schließen ist, daß die

[1]) Diese beiden künstlich durch Synthese darstellbaren Hexosen, vgl. Fischer, Stahel, Ber. d. d. chem. Ges. 24, 532 (1891), müssen deshalb bei Gegenwart von Spuren Calciumhydroxyds *in nicht umkehrbarer Weise* [vgl. van Ekenstein, Blanksma, Rec. d. trav. chim. d. Pays.-Bas 27, 1—4 (1907)] in l-Sorbose, d-Galaktose usw. umgewandelt werden.

Digitized by Google

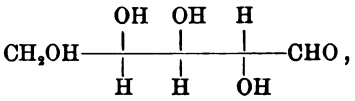
l-Sorbose vorzugsweise und ausschließlich *nur* zu 2,3-d-Galaktosedienol enolisiert werden kann; auffallenderweise ist ferner auch die d-Talose nur in ganz geringer Menge vorhanden, so daß weit über 90 Proz. der vorhandenen Aldosen aus d-Galaktose bestehen! Das α-1,2-d-Galaktosedienol nimmt deshalb bei der Aldosebildung Wasser größtenteils asymmetrisch auf. Hierdurch wird es verständlich, weshalb man bis jetzt die d-Talose nicht in der Natur entdeckt hat; ferner beweist die Tatsache, daß d-Sorbose (ein Glied der entsprechenden l-Galaktosereihe) schon längst in den Vogelbeeren aufgefunden worden ist, daß sich bei der natürlichen Zuckersynthese die Glieder der d- und l-Galaktosereihe *gleichzeitig* bilden müssen.

Hiernach können endlich die in der synthetischen Formose vorhandenen Hexosen *nur* aus 24, anstatt 32 theoretisch möglichen Gliedern bestehen, d. h. aus acht Aldo-, acht 2-Keto- und acht 3-Ketohexosen.[1]) Ferner müssen die etwa zur Hälfte vorhandenen Aldosen in ganz vorwiegender Menge aus dl-Glucose und dl-Galaktose zusammengesetzt sein; die dl-Mannose kann hierin nur in geringer Menge und die dl-Talose höchstens nur in Spuren vorhanden sein.

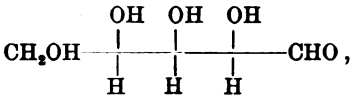
[1]) Nach meiner Theorie der Zuckersynthese, diese Annalen **376**, 109—112 (1910), kann sich aus Diose bzw. den Triosen mittelst Spuren Ätzalkalis, durch Vereinigung von je zwei Methylenenolen, $CH_2OHCOH{=}COHCH_2OH$ bzw. $CH_2OH-\overset{*}{C}HOHCOH{=}COH-\overset{*}{C}HOHCH_2OH$ usw., *zunächst nur* dl-2-Ketotetrose bzw. ein Gemisch von acht 3-Ketohexosen bilden. Falls nun die Synthese mit einer *genügend kleinen* Menge Calciumhydroxyds ausgeführt wird, d. h. so daß *keine weitere* Enolisierung der *primär* gebildeten Ketotetrosen bzw. -hexosen eintreten kann (siehe unter III und IV), so müssen selbstverständlich aus Diose bzw. aus den Triosen *nur* d- und l-2-Ketotetrose bzw. *nur* die acht 3-Ketohexosen entstehen! Es bildet sich mit anderen Worten *keine Spur* einer Aldotetrose bzw. Aldohexose. Die Richtigkeit dieses Schlusses im Falle der Triosen wird durch die soeben erschienenen schönen Versuche von Ernst Schmitz, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 2327 (1913), zweifellos festgestellt.

Digitized by Google

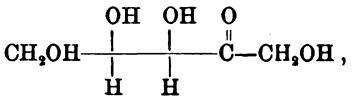
Bei den Tetrosen und Pentosen liegen nun ganz ähnliche Verhältnisse vor; die Tatsache, daß bei Gegenwart von Spuren Ätzalkalis *nur* die folgenden drei optisch-aktiven Pentosen, l-Arabinose,



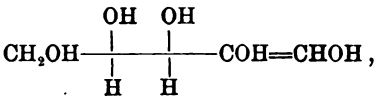
l-Ribose,



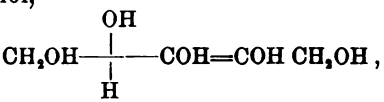
und l-Erythro-2-ketopentose,



zueinander in Gleichgewicht stehen, beweist, daß *nur noch* das gemeinsame 1,2-l-Arabinosedienol,

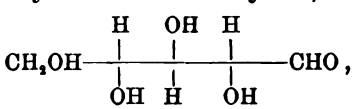


zugegen sein kann. Wäre z. B. auch noch das 2,3-l-Arabinosedienol,

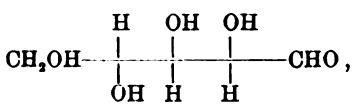


vorhanden, so müßte sich selbstverständlich aus irgendeiner dieser Zuckerarten allmählich ein Gemisch aller denkbaren 15 Pentosen bilden.

Durchaus ähnlich liegt die Sache bei den drei Gliedern der l-Xylosereihe — l-Xylose,

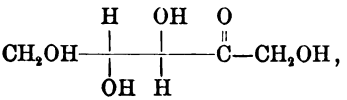


d-Lyxose,



Digitized by Google

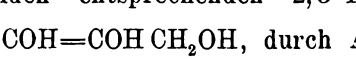
und l-Threo-2-ketopentose,



— was wohl ohne weiteres verständlich sein wird.

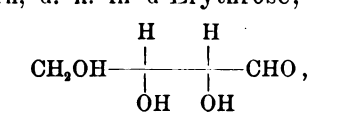
Man kommt deshalb ferner noch zum Schluß, daß sowohl bei der natürlichen Zuckersynthese, als auch bei der ganz analogen Formosezuckersynthese sich nur 12 Pentosen bilden können, die man sehr zweckmäßig (und ganz analog wie die 24 Hexosen) in vier Reihen oder Gruppen (die d- und l-Xylose-, bzw. die d- und l-Arabinosereihe) von je drei Zuckern einteilen muß, weil bei Gegenwart von Spuren Calciumhydroxyds, bzw. eines Enzymes, nur drei optisch aktive Zuckerarten einer einzelnen Reihe zueinander im Gleichgewicht stehen; die drei anderen theoretisch noch denkbaren 3-Ketopentosen,

können weder in der Natur noch in der Formose vorhanden sein, weil hernach die beiden entsprechenden 2,3-Pentosedienole,

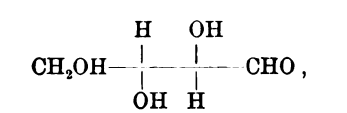


durch Aufnahme von Wasser usw. sich schließlich *in nicht umkehrbarer Weise* in die zwölf 2-Keto- und Aldopentosen umwandeln müßten.

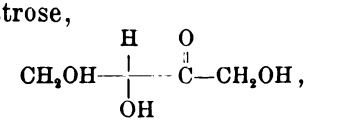
Schließlich läßt es sich auch zeigen, daß man die sechs Tetrosen in zwei Gruppen von je drei optisch-aktiven Zuckern, d. h. in d-Erythrose,



l-Threose,

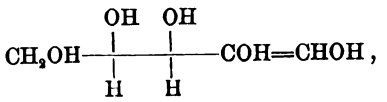


und d-2-Ketotetrose,

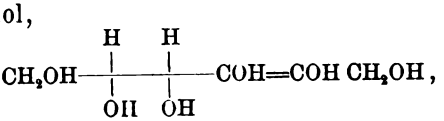


Digitized by Google

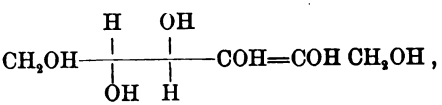
bzw. in ihre Antipoden — die Glieder einer ganz entsprechenden l-Erythrosereihe — einteilen muß, weil hier, ebenfalls wie bei den Pentosen, eine 1,2-Enolisierung $CH_2OH\overset{*}{C}HOH\,COH{=}CHOH$, bevorzugt wird. Da die Tetrosen nun als solche überhaupt noch kaum zugänglich sind, so konnte der soeben geschilderte Zustand *experimentell* nur durch deren Bildung (und entsprechendes Verhalten) aus Spaltungsprodukten der 1,2-Pentose- bzw. der 2,3-Hexosedienole festgestellt werden. Das 1,2-l-Arabinosedienol,



zerfällt zunächst, bei Gegenwart von viel Ätzalkali, in Oxymethylen und l-Erythrosemethylenenol, welch letzteres sich dann sofort in ein Gemisch der drei optisch-aktiven Zucker der l-Erythrosereihe umwandelt. Das 2,3-d-Glucosedienol,



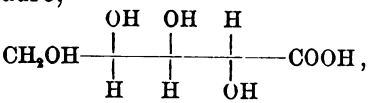
bzw. das 2,3-d-Galaktosedienol,



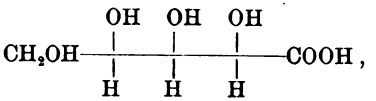
zerfällt zunächst in das Methylenenol von Diose und d-Erythrose bzw. l-Threose; die beiden letzteren gehen dann sogleich weiter in ein und dasselbe Gemisch von drei Zuckerarten der entgegengesetzten d-Erythrosereihen über. Fände eine 2,3-Enolisierung der Tetrosen, $CH_2OH\,COH{=}COH\,CH_2OH$, bei Gegenwart des Ätzkalis statt, so würde selbstverständlich jede Tetrose sehr bald in ein optisch-inaktives Gemisch aller sechs Tetrosen umgewandelt. Nun bilden sich, unter anderem bei der Oxydation von l-Arabinose in überschüssiger ätzalkalischer Lösung bei Gegenwart von Luft, Wasserstoff-

Digitized by Google

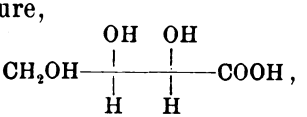
hyperoxyd, Kupferoxyd bzw. Quecksilberoxyd, neben viel l-Arabonsäure,



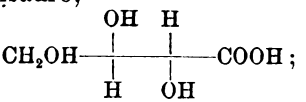
und wenig l-Ribonsäure[1]),



nur zwei optisch aktive Trioxybuttersäuren, nämlich die l-Erythronsäure,



und die d-Threonsäure,



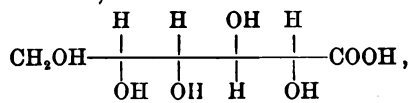
es können deshalb *nur* die drei oben erwähnten optisch-aktiven Zuckerarten der l-Arabinose- bzw. der l-Erythrosereihe in der Lösung vorhanden gewesen sein!

Oxydiert man nun, unter ganz ähnlichen Umständen, eine stark verdünnte ätzalkalische Lösung von d-Glucose bei 20—40° mit Luft, so erhält man, neben Kohlendioxyd, Ameisensäure, Glykolsäure, Oxalsäure und dl-Glycerinsäure, *nur* je zwei optisch-aktive Penton-, bzw. Tetronsäuren, $C_nH_{2n}O_{n+1}$, nämlich einerseits die d-Arabonsäure, nebst wenig d-Ribonsäure (bis jetzt noch nicht in absolut sicherer Weise experimentell festgestellt), und andererseits die d-Erythron- und l-Threonsäure; es können deshalb durch Spaltung des α-1,2-d-Glucosedienols, bzw. des 2,3-d-Glucosedienols nur je drei optisch-aktive Zuckerarten der d-Arabinose-, bzw. der d-Erythrosereihe entstanden sein. Führt man dagegen eine Oxydation von d-Glucose, oder was auf dasselbe heraus-

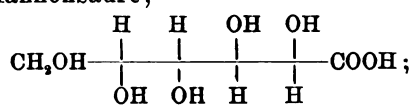
[1]) Diese Annalen **357**, 231 (1907).

Digitized by Google

kommt, von d-Fructose bzw. d-Mannose in ätzalkalischer Lösung bei Gegenwart von Kupfer- bzw. Quecksilberoxyd aus, so entstehen ebenfalls genau dieselben inaktiven Produkte und dieselben aktiven Tetron- und Pentonsäuren, $C_nH_{2n}O_{n+1}$, wie mit Luft oder Wasserstoffhyperoxyd[1]), aber hinzu kommen jetzt noch zwei optisch-aktive Hexonsäuren, d. h. die d-Gluconsäure,



und die d-Mannonsäure,



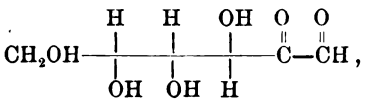
diese Tatsachen beweisen deshalb, erstens, daß trotz der Gegenwart des vielen Ätzalkalis, am Anfang wenigstens sechs Äquivalente, *nur* die sechs optisch-aktiven Hexosen der d-Glucosereihe in der Lösung vorhanden sein konnten, und zweitens, daß keine einzige derselben weder durch Luft noch Wasserstoffhyperoxyd oxydiert wird! Hiermit steht nun eine von mir längst gemachte und zunächst als höchst auffallend betrachtete Beobachtung in schönstem Einklang; man konnte nämlich 71 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur einen kräftigen Luftstrom durch eine Lösung von 20 g d-Glucose bzw. d-Fructose und 3 g krystallisiertem Ätzbaryt ($^1/_6$ Äquivalent) in 40 ccm Wasser durchleiten, ohne daß eine nachweisbare Spur von Oxydation stattfand, d. h. kein einziger der sich langsam bildenden sechs Zucker der d-Glucosereihe wurde spurenweise gespalten oder oxydiert.

Hervorzuheben ist ferner, daß bei gleichzeitiger Gegenwart von viel Ätzkali und Kupferhydroxyd höchstens nur drei von den sechs vorhandenen Gliedern der d-Glucosegruppe als solche wirklich oxydiert werden — nämlich

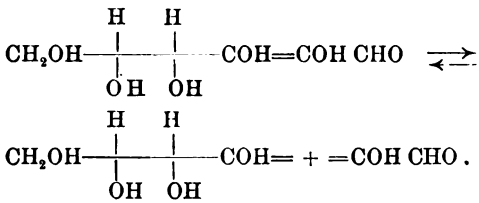
[1]) Diese Annalen **357**, 259—286 (1907); vgl. namentlich auch die Dissertation von Glattfeld, Amer. chem. Journ. **50**, 135—157 (1913).

Digitized by Google

d-Mannose, d-Glucose und d-Fructose. Diese bilden alle hierbei zunächst ein und dasselbe 1,2-d-Glucoson[1]),



welches dann, *aber nur teilweise*, durch eine Benzilsäureumlagerung[2]) in ein Gemisch von viel d-Gluconsäure und wenig d-Mannonsäure, übergeht und *teilweise*[3]) durch Enolisierung und spontanen Zerfall[4]) des 2,3-Enols,



zunächst auch in d-Erythrose und Glyoxal umgewandelt wird, deren weiteres Schicksal, unter den in Rede stehenden Bedingungen, wohl ohne weiteres selbstverständlich sein wird.

Wäre nun eine entsprechende Oxydation bei den drei anderen vorhandenen Hexosen — d-Pseudofructose,

---

[1]) Diese Annalen **357**, 231 (1907).

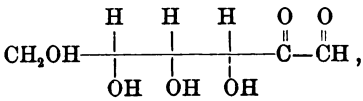
[2]) Diese Annalen **357**, 272 (1907) und Evans, Amer. chem. Journal **35**, 116—119 (1906).

[3]) Der Prozentsatz der Reaktion, welche bei den einzelnen 1,2-Osonen von Triose, Tetrosen, Pentosen und Hexosen nach diesen beiden Richtungen eintritt, ist noch nicht festgestellt; er wird sich aber zweifellos sehr annähernd ermitteln lassen durch Bestimmung des Reduktionsvermögens gegen Fehlingsche Lösung im Vergleich mit d-Glucose. Die 1,2-Osone sind aber leider bis jetzt in reinem Zustande kaum zugänglich. Eine minimale Oxydation derselben zu α-Ketosäuren, z. B. von $CH_2OH\,CO—CHO$ zu $CH_2OH\,CO—COOH$, und deren spontaner Zerfall [vgl. diese Annalen **357**, 258 (1907); **376**, 115—116 (1910)] in Kohlendioxyd und eine niedere Aldose (hier Diose), findet wohl auch statt. Nur das Glyoxal, OCH—CHO, wird hierbei Spurenweise in Oxalsäure übergeführt.

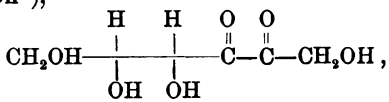
[4]) Diese Annalen **357**, 284 (1907); vgl. auch Lintner, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, Ref. 991 (1896).

Digitized by Google

α- oder β-d-Glutose — auch eingetreten, so müßten sich je zwei andere Paare von Hexonsäuren $C_6H_{12}O_7$, nämlich a) die d-Allon- und d-Latonsäure, aus β-1,2-d-Glucoson,

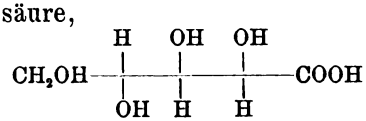


und b) Oxymethyl-d-arabon- und -d-ribonsäure, aus 2,3-d-Glucoson[1]),

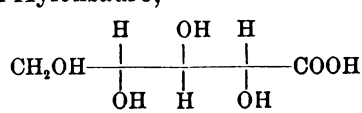


gebildet haben; solche Säuren sind aber nicht entstanden, denn die früher von Spoehr[2]) als neue Hexonsäuren angesehenen Substanzen haben sich, wie schon unter I erwähnt, als d-Arabonsäure bzw. d-Lyxonsäure herausgestellt.

Die Oxydationserscheinungen in der d-Galaktosereihe lassen sich endlich ebenfalls in ganz analoger und höchst einfacher Weise erklären. Wird nämlich ein kräftiger Luftstrom 48 Stunden lang bei 30—40° durch eine ganz verdünnte, sechs Äquivalente Ätznatron enthaltende Lösung von d-Galaktose geleitet, so erhält man 1,74 Proz. Kohlendioxyd, 16,7 Proz. Ameisensäure, Spuren von Oxalsäure, wenig Glykolsäure und d l-Glycerinsäure, mehr l-Threonsäure, nebst ganz kleinen Mengen von d-Erythronsäure, und namentlich eine sehr große Quantität d-Lyxonsäure,



nebst wenig l-Xylonsäure,

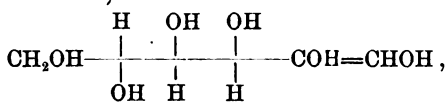


[1]) Diese Annalen **357**, 298 (1907).

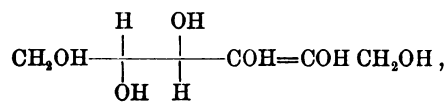
[2]) Amer. chem. Journ. **43**, 238, 245 (1910); vgl. diese Annalen **376**, 55 Fußnote (1910).

Digitized by Google

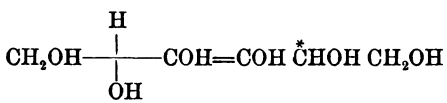
es entstehen hier höchstens nur spurenweise Hexonsäuren $C_6H_{12}O_7$! Kein einziger Zucker unter den sechs Gliedern der d-Galaktosegruppe (d-Galaktose, d-Talose, d-Tagatose, l-Sorbose, α- und β-d-Galtose) wird deshalb in mehr als minimaler Menge als solcher oxydiert. Vielmehr werden fast nur die Spaltungsprodukte des α-1,2-d-Galaktosedienols,



des 2,3-d-Galaktosedienols,

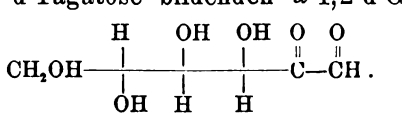


bzw. des sich *nur ausnahmsweise* bei Gegenwart von überschüssigem Ätzalkali bildenden (und dann sofort spontan zerfallenden) 3,4-d-Galaktosedienols,



entweder als solche, oder weiterhin ihre Umwandlungs- bzw. Zersplitterungsprodukte oxydiert.

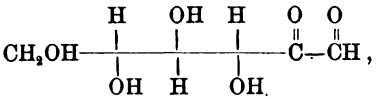
Ist aber, anstatt Luft, entweder Wasserstoffhyperoxyd oder Kupferoxyd als Oxydationsmittel vorhanden, so entstehen, obwohl in jedem Falle in ganz verschiedenem Verhältnis, genau dieselben Oxydationsprodukte wie mit Luft; aber hinzu kommen jetzt sicher noch zwei Hexonsäuren, die d-Galaktonsäure und d-Talonsäure, die Umwandlungsprodukte des sich zunächst aus d-Galaktose, d-Talose und d-Tagatose bildenden α-1,2-d-Galaktosons,



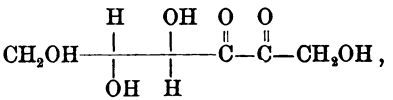
Da sich nun keine Spur einer anderen Hexonsäure, wie z. B. d-Gulon- bzw. l-Idonsäure, oder einer α-oxymethylierten d-Lyxon- bzw. l-Xylonsäure bei der Reak-

Digitized by Google

tion gebildet hat — was in dieser Gruppe mit ganz besonderer Schärfe festgestellt werden konnte — so ist anzunehmen, daß weder die in großer Menge vorhandene l-Sorbose, noch die beiden α- und β-d-Galtosen als solche zu dem entsprechenden β-1,2-d-Galaktoson,



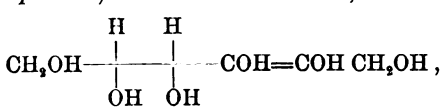
bzw. 2,3-d-Galaktoson,



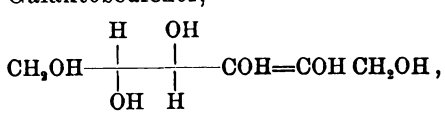
usw. oxydiert worden sind.

Schließlich muß hier nur noch ein weiterer Punkt hervorgehoben werden, und man gewinnt so dann endlich vollständige Klarheit über die sehr verwickelten, bei allen denkbaren Zuckerarten in ätzalkalischer Lösung stattfindenden Oxydationsvorgänge; die Glieder der d-Glucose- bzw. der d-Galaktosegruppe geben bei der Oxydation immer nur zwei optisch-aktive Trioxybuttersäuren, d. h. d-Erythron- und l-Threonsäure. Aber die relative Menge derselben war in den beiden Fällen nicht übereinstimmend; Traubenzucker gibt immer viel mehr d-Erythronsäure, während umgekehrt d-Galaktose bedeutend mehr l-Threonsäure liefert.

Die einzig mögliche Erklärung für diese Tatsache ist, daß die *primär*, durch Zerfall von 2,3-d-Glucosedienol,



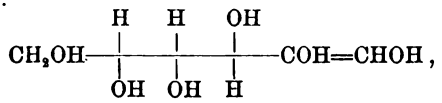
bzw. 2,3-d-Galaktosedienol,



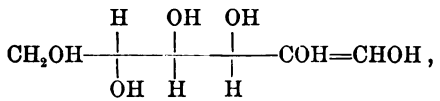
sich bildenden Tetrose-methylenenole *sofort direkt* Sauerstoff, in erheblicher Menge, aufnehmen, bevor sie sich in

Digitized by Google

ein Gemisch der drei Zuckerarten der d-Erythrosereihe umwandeln können. Hiernach müßte z. B. auch die d-Glucose bei ihrer Oxydation mit Luft, durch eine entsprechende Spaltung des α-1,2-d-Glucosedienols,



relativ bedeutend mehr d-Arabonsäure im Vergleich mit d-Ribonsäure liefern als d-Arabinose selbst; ebenso ist vorauszusehen, daß die d-Galaktose, durch Zersplitterung des α-1,2-d-Galaktosedienols,



usw., viel mehr d-Lyxonsäure im Vergleich mit l-Xylonsäure geben wird als l-Xylose bzw. d-Lyxose. Das weitere Studium des Verhaltens dieser Pentosen in ätzalkalischer Lösung gegen Luft und gegen Fehlingsche Lösung, welches demnächst in Angriff genommen werden soll, wird voraussichtlich sehr bald über diese Punkte Aufschluß geben.

III. *Die Umwandlung der einfachen Pentosen und Hexosen in die entsprechenden Zuckerharze und Polysaccharide.*

Bei der Untersuchung der soeben unter II beschriebenen beschränkten Gleichgewichtszustände bei Pentosen und Hexosen stößt man nun auf zwei ganz bedeutende Schwierigkeiten, A und B, durch welche die Trennung und Isolierung der verschiedenen Zuckerarten einer einzelnen Reihe — eine an und für sich schon außerordentlich schwierige Aufgabe — noch ganz besonders bedenklich wird.

A. *Erste Verwicklung: Harzbildung.* Es bildet sich immer, sowohl bei kurzem Erwärmen, als auch bei längerem Stehenlassen von Zuckerlösungen mit einem dreißigstel bis zu einem sechstel Teil eines Metall-

Digitized by Google

hydroxyds, z. B. Natrium-, Kalium-, Barium-, Calcium-, Bleihydroxyds, eine ganz bedeutende Menge von Zuckerharz, welche ich zuerst als Dioseharz anzunehmen geneigt war[1]), weil Acetol, eine α-methylierte Diose, $CH_3CO\,CH_2OH$, ebenfalls durch Ätzalkalien, unter allen Bedingungen, in ein rotes Harz übergeführt wurde.

Seitdem aber festgestellt wurde, daß die Pentosen sowie auch die Hexosen bei Gegenwart von wenig Ätzalkali überhaupt gar nicht in Stücke zerfallen, so war diese Hypothese nicht mehr zulässig; ich bin daher zur festen Überzeugung gekommen, daß jeder einzelne Zucker durch Salzbildung und die hierdurch hervorgerufene größere Methylendissoziation,

$$-CHOH.CHOM.\overset{\overset{O}{|}}{C}- \rightleftarrows -CHOH.\overset{\overset{O}{\vee\!\!\|}}{C}.C- + MOH,$$

unvermeidlich, und in nicht umkehrbarer Weise, gezwungen ist *teilweise* in ein Gemisch von Methylenpolymeren,

$$\left[-CHOH-\overset{\overset{O}{\vee\!\!\|}}{C}-C-\right]x,$$

überzugehen, ganz ähnlich wie die Isonitrile, das Phenylmethylen[2]) u. a. dgl. m. Hiernach müßte sich die Harzbildung sowohl durch Arbeiten bei niedrigeren Temperaturen, als auch durch Verminderung der Konzentration des Metallhydroxyds verringern; und dies tritt nun auch tatsächlich ein, aber sobald die Menge von Ätzalkali, am besten Calciumhydroxyd, unter $^1/_{30}$ Äquivalent sinkt, findet überhaupt keine Enolisierung[3]) der vorhandenen Zucker mehr statt, d. h. jeder einzelne Zucker, wie z. B. d-Glucose, d-Mannose, d-Fructose usw., bleibt selbst nach monatelangem Stehenlassen der Lösung ganz unverändert; es existiert dann, mit anderen Worten ausgedrückt, überhaupt kein beschränktes

[1]) Diese Annalen **376**, 13 (1910); **335**, 278 (1904).

[2]) Diese Annalen **270**, 275 (1892); **298**, 248 (1897); **335**, 278 (1904). Das technische Bakelit besteht wohl aus einem ganz analogen Gemisch von Methylenpolymeren.

[3]) Vgl. diese Annalen **376**, 114 (1910).

Digitized by Google

Gleichgewicht mehr zwischen den sechs Gliedern der d-Glucosereihe u. a. dgl. m. Eine Enolisierung findet ja bekanntlich selbst bei Gegenwart von bedeutend mehr Ätzalkali nur sehr langsam bei gewöhnlicher Temperatur statt, d. h. die gegenseitige Umwandlung der einzelnen Zuckerarten einer bestimmten Reihe ist überhaupt ein äußerst langsam stattfindender Vorgang — eine Tatsache, welche wohl auf die soeben besprochene Salzbildung zurückzuführen ist. Man ist deshalb gezwungen zu fragen, ob es nicht möglich wäre, die Zuckerarten zu enolisieren, ohne daß Salzbildung auch *gleichzeitig* eintritt? Die Antwort darauf ist *ja*, dabei verschwindet aber *sofort* auch jede Spur von Harzbildung, sowie auch die *Möglichkeit* der Überführung einer einzelnen Zuckerart in die betreffende Saccharinsäure — eine Erscheinung, welche ebenfalls, sowie auch ferner noch die Oxydationsergebnisse, *unvermeidlich* mit der Salzbildung bei den Zuckern verbunden ist.

Die gegenseitige Umwandlung der einzelnen Zuckerarten einer bestimmten Pentose- bzw. Hexosegruppe gelingt daher in schönster Weise — wie ich erst nach 3 Jahre langem Suchen herausgefunden habe — durch einfaches längeres Stehenlassen (bei gewöhnlicher Temperatur) von konzentrierten wäßrigen Zuckerlösungen mit einem Viertel bis zu zwei Äquivalenten reinsten Natriumcarbonats. Es findet selbst bei Anwendung von zwei Äquivalenten Carbonat weder der geringste Zerfall der vorhandenen Olefindienole, noch eine Spur von Saccharinsäurebildung statt; wohl aber tritt dann noch eine ganz minimale Verharzung ein, welche jedoch, ohne jeglichen anderen Nachteil, *völlig* vermieden werden kann, sobald die Carbonatmenge auf ein halbes Äquivalent heruntersinkt.

Auffallenderweise werden nun konz., verschlossene Lösungen der einzelnen Pentosen und Hexosen, selbst bei Gegenwart von drei Äquivalenten reinen Kaliumbicarbonats, nach 2 Monate langem Stehenlassen bei

Digitized by Google

gewöhnlicher Temperatur nicht im geringsten verändert, und namentlich auch nicht spurenweise in die entsprechenden Polysaccharide (s. u.) umgewandelt.

B. *Zweite Verwicklung: Synthese der Polysaccharide von Pentosen und Hexosen.* Eine zweite sehr bedenkliche, jedoch sehr wichtige Komplikation bei der Behandlung der einzelnen Pentosen und Hexosen sowohl mit geringen Mengen Ätzalkali, als auch mit Natriumcarbonat (zwei Äquivalenten) ist eine noch sehr viel langsamere, scheinbar unter den vorhandenen Bedingungen auch nicht umkehrbare Umwandlung in ein vorläufig kaum zu entwirrendes Gemisch von Polysacchariden. Dasselbe läßt sich wohl, durch Hydrolyse mittelst $^n/_{20}$- bis $^n/_5$-Schwefelsäure, größtenteils zu den unveränderten einfachen Zuckern wieder aufspalten, aber es findet hierbei selbstverständlich eine unvermeidliche Zersetzung, unter Verharzung, namentlich bei den sehr empfindlichen Ketosen statt; der Vorteil, den man somit bei der soeben erwähnten Carbonatbehandlung der einfachen Zuckerarten gewonnen hat, geht deshalb wieder hierdurch, wenigstens teilweise, verloren. Glücklicherweise findet aber bei der Anwendung von nur einem halben Äquivalent dieses Reagens eine Polysaccharidbildung höchstens nur spurenweise statt.

Die Untersuchung der so gebildeten Polysaccharide zeigte bis jetzt, daß Vertreter von zwei total verschiedenen Klassen vorliegen, nämlich solche, die, wie Rohrzucker, außerordentlich leicht durch Spuren Chlorwasserstoff, sowie auch durch schwache Säuren, wie Essigsäure, zu den einfachen Zuckern wieder aufgespalten werden; und zweitens solche, welche, wie Milch- und Malzzucker, sehr viel schwerer hydrolysierbar sind. Die einzelnen Polysaccharide zeigen auch bekanntlich ein auffallend verschiedenes Verhalten gegen Fehlingsche Lösung, welches zweifellos auf ihre durchaus verschiedene Struktur zurückzuführen ist. Während z. B. Rohrzucker selbst bei längerem Kochen mit Fehling-

Digitized by Google

scher Lösung unverändert bleibt, zeigen entsprechende Mengen von d-Maltose bzw. d-Lactose beim Titrieren mit diesem Reagens ein Reduktionsvermögen von 58,46 bzw. 71,64 Proz. im Vergleich mit d-Glucose. Die vorläufigen Versuche mit den mittelst Spuren Ätzalkalis, bzw. Natriumcarbonats, erhaltenen Sacchariden deuten nun ganz entschieden auf die Gegenwart von Vertretern dieser beiden Klassen von Bisacchariden hin; ich erhielt z. B. Zuckergemische, welche zuerst, beim Titrieren mit Fehlingscher Lösung, nur die Anwesenheit von 20 Proz. Zucker zeigten, worin aber, nach der Hydrolyse mit $^n/_5$-Schwefelsäure, der Zuckergehalt auf 80—85 Proz. stieg. Ferner wurde auch noch ein ganz auffallender Unterschied im optischen Verhalten der mittelst Spuren Calciumhydroxyds aus d-Glucose erhaltenen Polysaccharide im Vergleich mit den aus Traubenzucker und Natriumcarbonat dargestellten Polysacchariden beobachtet, woraus zu schließen ist, daß wenigstens teilweise ganz verschiedene kondensierte Zuckerarten vorliegen müssen. Es konnte nämlich *nur im ersteren Falle*, bei der Hydrolyse der einzelnen Fraktionen mit $^n/_5$-Schwefelsäure, *immer* ein ganz auffallendes Heruntersinken, von 10—20° nach links, im spezifischen Drehungsvermögen der Lösungen beobachtet werden.

Diese Tatsache zusammen mit der Beobachtung, daß die Zuckertitration nach der Hydrolyse ebenfalls immer bedeutend höhere Werte ergab, deutet somit ganz entschieden auf die Gegenwart von synthetischem Rohrzucker in den aus d-Glucose mittelst Spuren Calciumhydroxyds erhaltenen Lösungen; denn Rohrzucker zeigt $[\alpha]_D^{\frac{1}{2}°} = + 66{,}9°$, während Invertzucker ungefähr $[\alpha]_D^{\frac{1}{2}°} = - 20°$ gibt. Ich habe mich aber bis jetzt nicht bemüht den Rohrzucker in krystallisiertem Zustande aus diesen Lösungen zu isolieren, weil weitere Versuche bald gezeigt haben, daß dieser Zucker wohl sehr bald in viel einfacherer Weise aus einem Gemische von gleichen Molekülen Frucht- und Traubenzucker synthetisch dar-

Digitized by Google

gestellt werden kann. Der soeben hervorgehobene Unterschied in der Natur der mittelst Kalks bzw. Natriumcarbonats aus d-Glucose dargestellten Polysaccharide muß offenbar in irgendwelchem Zusammenhang mit der *Möglichkeit* einer Salzbildung stehen; es können z. B. die primär in beiden Fällen durch Polymerisation (s. u.) gebildeten α-bis-Hexosen, $C_{12}H_{24}O_{12}$, *nur bei Gegenwart von Ätzalkali* durch intermediäre Salzbildung, $C_{12}H_{23}MO_{12}$ bzw. $C_{12}H_{22}M_2O_{12}$, und darauffolgenden spontanen Verlust von 1 oder 2 Mol. Metallhydroxyds, MOH, in Anhydro-α-bis-hexosen, (Disaccharide) $C_{12}H_{22}O_{11}$, bzw. in bis-Anhydro-α-bis-hexosen, $C_{12}H_{20}O_{10}$, übergehen (s. u.). Die Isolierung von solchen äußerst leicht verseifbaren *polymerisierten* α-bis-Sacchariden (Bis-Osen), $(C_nH_{2n}O_n)_2$, bzw. von ihren entsprechenden Anhydroderivaten, sowie auch von anderen *kondensierten* Polysacchariden, welche, wie d-Maltose oder d-Lactose, viel schwieriger durch Säuren spaltbar sind, wäre aber in dem vorliegenden Falle eine ganz außerordentlich schwierige Aufgabe; denn es müssen z. B. aus Traubenzucker, sowohl bei Anwendung von Natriumcarbonat, als auch von Calciumhydroxyd, (a) die sechs Zucker der d-Glucosegruppe, (b) die Polymerisations- und Kondensationsprodukte derselben, und (c) alle denkbaren *gemischten* Polysaccharide derselben gleichzeitig entstehen.

Die Auffindung der Bedingungen, unter welchen z. B. jede einzelne Pentose oder Hexose, bzw. ein *zweckmäßig gewähltes* Zuckergemisch, erstens *durch Polymerisation nur* in die entsprechenden α-Bis-Osen, $(C_nH_{2n}O_n)_2$, oder zweitens *durch Kondensation nur* in die zugehörigen Polysaccharide übergeführt werden kann, wäre hiernach sehr wünschenswert. Das erste Ziel — nämlich die Polymerisation — erreicht man nun, und zwar ohne irgendwelche andere Nebenreaktion, durch längeres Stehenlassen von konz. wäßrigen Zuckerlösungen bei Gegenwart von einem bis drei Äquivalenten essigsauren Kalks; die Umwandlung wird voraussichtlich auch bei der An-

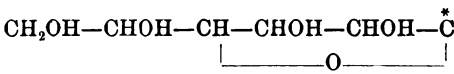
Digitized by Google

wendung einer ganzen Anzahl anderer Salze von schwachen organischen Säuren gelingen. Diese α-Bis-Osenbildung findet nun äußerst langsam bei gewöhnlicher Temperatur statt; bei der Annahme, daß die Polysaccharide gar reduzierend auf die Fehlingsche Lösung wirken, trat nach 2 Monate langem Stehen nur zu etwa 25 Proz. Polymerisation ein. Die Umwandlung geht viel rascher zwischen 40° und 60°, doch müssen die günstigsten Bedingungen usw. noch ausgearbeitet werden. Die erwähnten Beobachtungen sind überhaupt erst in der letzten Zeit gemacht worden, folglich habe ich noch keine Zeit gefunden, die einzelnen Polysaccharide als solche zu isolieren; es wurde bis jetzt nur das Verhalten der Lösungen gegen polarisiertes Licht und gegen Fehlingsches Gemisch, vor und nach der Hydrolyse, untersucht, und dabei ferner festgestellt, daß keine Bisaccharide von der Natur von Milch- und Malzzucker gegenwärtig waren. Die Hydrolyse trat außerordentlich leicht schon mittelst ganz verdünnter Essigsäure ein; man brauchte deshalb nur das Calcium in der stark mit Wasser verdünnten Lösung mit der berechneten Menge Oxalsäure zu fällen und nach 5 Minuten langem Digerieren auf dem siedenden Wasserbade abzufiltrieren, und man gewann dann in fast allen Fällen, nach dem Abdestillieren bei vermindertem Druck usw., den ursprünglich angewandten Zucker in reinem, krystallisiertem Zustande *quantitativ* wieder zurück.

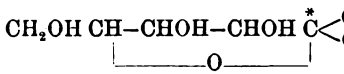
Es ist selbstverständlich meine Absicht, diese α-Bis-Osen in der nächsten Zeit gründlich zu untersuchen, und namentlich auch die gemischte α-Bis-Ose, die α-Bis-d-Glucose-d-fructose, $C_{12}H_{24}O_{12}$, darzustellen; letztere Substanz wird dann nach meiner Ansicht bei der Behandlung mit Spuren Calciumhydroxyds in völlig glatter Weise in Rohrzucker, Anhydro-α-bis-d-glucose-d-fructose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, übergehen. Es sei mir daher hier noch erlaubt einige möglichst knappe Bemerkungen betreffs der Konstitution der einfachen Zuckerarten, der α-Bis-Osen

Digitized by Google

und des Rohrzuckers zu machen. Bekanntlich existiert fast jeder einfache Zucker in zwei optisch und krystallographisch total verschiedenen Formen, die in Lösungen gegenseitig ineinander übergehen; diese beiden Formen werden jetzt fast allgemein, ganz entsprechend den α- und β-Glucosiden, als Raumisomere, d. h. als α- und β-Modifikationen eines γ-Zuckerlactons, α- und β-Aldose,

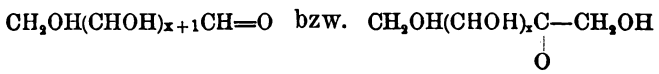


bzw. α- und β-Ketose,

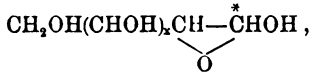


angesehen.

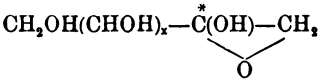
Diese Ansichten sind nun durchaus unrichtig; es läßt sich mit Sicherheit feststellen — siehe experimenteller Teil II — daß die eine Modifikation einer Zuckerart der *freien* Aldehyd- bzw. Ketonformel



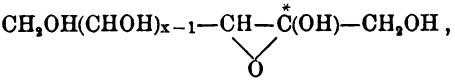
und die andere Form einem dl-α-monomolekularen Lacton, α-Aldose,



bzw. 1,2- und 2,3-α-Ketose,



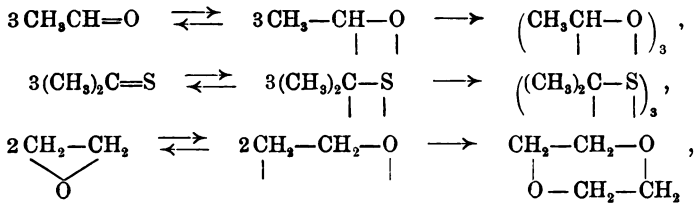
und



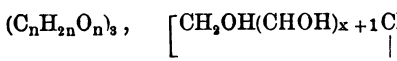
entspricht.

Die Zuckerarten sind daher *in allen Zuständen* als *ungesättigte* Körper anzusehen; sie können deshalb, ganz analog wie Acetaldehyd, Thioaceton, Äthylenoxyd u. a. dgl. m. *Polymerisationsvorgänge* zeigen,

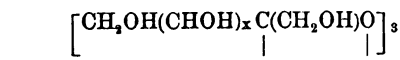
Digitized by Google



d. h. sie sind, durch eine einfache Vereinigung von drei *aktiven* Aldehyd- oder Ketonmolekülen, bzw. von zwei *aktiven* α-Lacton(äthylenoxyd)molekülen, einer Umwandlung in die hexacyclischen Verbindungen — die Tris-Osen



oder

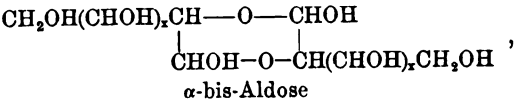


bzw. die α-Bis-Osen, $(C_nH_{2n}O_n)_2$, — fähig. Da nun *nur* eine ganz beschränkte Anzahl von fetten Aldehyden, und kein einziges Keton als trimolekulare Polymere, entsprechend dem Paraaldehyd, bekannt sind, so ist anzunehmen, daß die ganz analoge Umwandlung der Ketosen und Aldosen in Tris-Osen ebenfalls *nur selten* eintreten wird und, da sie offenbar in keiner Beziehung zum Rohrzucker und ähnlichen Derivaten stehen kann, soll diese Reaktion hier vorläufig nicht weiter berücksichtigt werden. Es ist aber *sofort* ersichtlich, daß eine Vereinigung[1]) von *je zwei aktiven* α-Aldose-, bzw. α-Ketose-

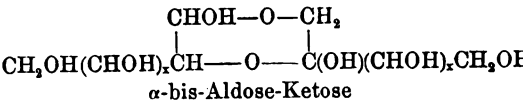
[1]) Die Umwandlung der ungesättigten, drei Atome enthaltenden cyclischen Verbindungen durch Polymerisation — d. h. durch eine einfache Vereinigung von zwei Molekülen in der aktiven oder offenen Form — zu den entsprechenden bis-Molekülen, d. h. sechs Atome enthaltenden cyclischen Verbindungen, ist überhaupt eine *ganz allgemeine Erscheinung*, deren Wichtigkeit aber bis jetzt kaum beachtet worden ist. Ich habe z. B. vor 9 Jahren beim Erhitzen von Epichlorhydrin mit Kaliumacetat *vorwiegend*, anstatt Glycidacetat, das bimolekulare bis-Glycidacetat erhalten [diese Annalen **335**, 236 (1904); vgl. auch Breslauer, Journ. f. prakt. Chem. (2) **20**, 191 (1879)]. Ferner habe ich *zuerst* bei der Darstellung von Acetol aus Bromaceton, bzw. α-Brompropionaldehyd, mittelst Kalium-

Digitized by Google

molekülen, sowie von *je einem aktiven* α-Aldose- mit *je einem aktiven* α-Ketosemoleküle die folgenden drei α-Bis-Osen $(C_nH_{2n}O_n)_2$:

(1) 

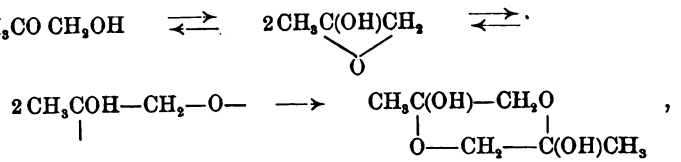
α-bis-Aldose

(2) 

α-bis-Aldose-Ketose

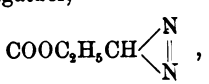
---

formiats, auf *damals unerklärliche Weise*, Hunderte von Grammen Acetol, wohl durch Polymerisation zu bis-Acetol nach

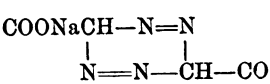


verloren. Das bis-Acetol wird wohl, ebensowenig wie das damals isolierte bis-Acetolmethylalkoholat [diese Annalen **335**, 257 (1904); vgl. auch E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 1161 (1895)] reduzierend auf Fehlingsche Lösung wirken, muß aber wie dieses *sofort* durch Spuren von Säuren in die Komponenten gespalten werden.

Die von Curtius vor Jahren mittelst Ätznatrons bewirkte Umwandlung von Diazoessigäther,



in bis-diazoessigsaures Natrium,



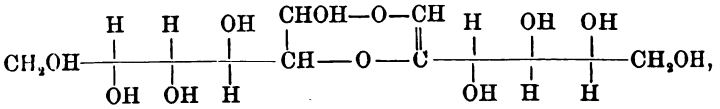
[vgl. Hantzsch u. Silberrad, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 58 (1900)] ist offenbar auch ein ganz analoger Polymerisationsvorgang.

Der Zweck des vorhandenen Ätzkalis, bzw. essigsauren, ameisensauren Salzes u. a. dgl. m. ist offenbar nur, die Konzentration der vorhandenen aktiven, d. h. mit offenen Ringen vorhandenen, Moleküle zu erhöhen [vgl. diese Annalen **287**, 357 (1895); **298**, 214 (1897) und Journ. amer. chem. Soc. **26**, 1563 (1904)].

Digitized by Google

(3)
$$\begin{array}{l} CH_2OH(CHOH)_xC(OH)—O—CH_2 \\ \quad\quad\quad\

ständlich, warum Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$, welcher wohl die Raumformel (vgl. Anm. 1, S. 233),



besitzt, $[\alpha]_D^{20} = +66{,}9^0$ zeigt, während Invertzucker $[\alpha]_D^{20} = -20^0$ gibt.

Da nun die Zuckerarten weder mit Natriumcarbonat, noch mit essigsaurem Kalk unter Salzbildung reagieren, so können solche Anhydro-bis-osen erst *nachträglich*, und nur aus α-Bis-Osen (2) und (3), bei der Behandlung mit Ätzalkali entstehen. Ein Gemisch von gleichen Molekülen Frucht- und Traubenzucker kann deshalb zunächst mit essigsaurem Kalk nur α-bis-d-Glucose, α-bis-d-Fructose, und vielleicht *vorwiegend* α-bis-d-Glucose-d-Fructose geben; und letztere wird dann mittelst Spuren Kalks wohl ganz glatt in Rohrzucker übergehen.

IV. *Über die* C_3-, C_4-, C_5-, C_6-*ortho-Osone*, $-CH_2\,C(=O)-C(=O)-$,

die Zwischenprodukte bei der Umwandlung der Zuckerarten mittelst Ätzalkalien in die C_3-, C_4-, C_5-, C_6-*Saccharinsäuren*, $C_nH_{2n}O_n$.

Der Beweis, daß Methylglyoxal, $CH_3\,CO.COH$, als Zwischenprodukt bei der Umwandlung von dl-Glycerinaldehyd in dl-Milchsäure entsteht, ist von mir schon vor 9 Jahren erbracht worden[1]), indem ich durch Stehenlassen einer ätzalkalischen Lösung von Traubenzucker bei Gegenwart von Phenylhydrazin und Alkohol viel Methylglyoxal-bis-phenylhydrazon erhielt; ich habe seitdem konstatiert, daß alle gewöhnlichen Pentosen, Hexosen, sowie auch Formose bei ähnlicher Behandlung immer auch mehr oder weniger Acetolosazon liefern — was wohl ohne weiteres verständlich sein wird. Eine ganz allgemein anwandbare Theorie der Saccharinsäurebildung

[1]) Diese Annalen 335, 254 (1904).

Digitized by Google

ist zuerst in diesen Annalen **357**, S. 301—312 (1907) sowie auch dann noch, in endgültiger Form, in Band **376**, S. 1—8 (1910) entwickelt worden.

Die Entdeckung der entsprechenden ortho-Osone, $-CH_2-CO-CO-$, aus den betreffenden Tetrosen, Pentosen und Hexosen ist aber stets von mir im Auge behalten worden, weil, meiner Ansicht nach, namentlich die drei strukturell verschiedenen ortho-Hexosone:

A

aus den Aldosen:

B

aus den 2-Ketohexosen; und

C

aus den 3-Ketohexosen, eine unerläßliche Rolle bei Gärungserscheinungen spielen müssen[1]); ihre Isolierung und das darauffolgende Studium ihres Verhaltens gegen Enzyme, sowie gegen verschiedene Mikroorganismen wäre hiernach von der größten Bedeutung.

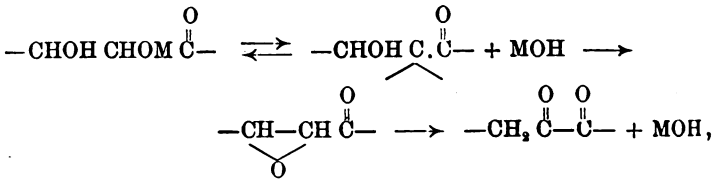
Unter welchen Umständen wäre nun überhaupt eine solche ortho-Osonbildung aus den verschiedenen Hexosen, bzw. auch aus den Pentosen, Tetrosen und Triosen zu erwarten? Es muß offenbar erstens Salzbildung,

eintreten; zweitens darf dann gewöhnlich weder Luft noch irgend ein anderes Oxydationsmittel zugegen sein; und drittens ist es *wesentlich*, daß kein Ätzalkali vorhanden ist, da die noch folgenden Stufen,

---

[1]) Diese Annalen **298**, 301—309 (1897); **357**, 312 (1907); **376**, 5 (1910).

Digitized by Google



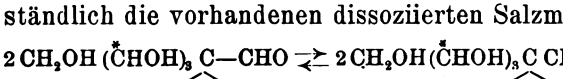
gebildeten ortho-Osone dann sofort durch eine Benzilsäureumlagerung in Saccharinsäuren, $-CH_2\overset{*}{C}OH\,COOM$, umgewandelt werden müssen. Die Gegenwart selbst von Spuren Atzalkali hat ferner auch den Nachteil, daß hierbei der betreffende Zucker enolisiert, bzw. polymerisiert, verharzt oder kondensiert wird, und man erhält deshalb selbstverständlich, anstatt eines bestimmten ortho-Osons, ein Gemisch von verschiedenen ortho-Osonen usw. Die soeben geschilderten Vorgänge müssen hiernach auf irgendwelche Weise, in *neutraler* oder *schwach saurer* Lösung verwirklicht werden. Nun ist schon längst bekannt, daß Zuckerarten mit verschiedenen Schwermetallsalzen, wie von Kupfer, Blei, Quecksilber, Gold, Eisen, Silber usw. unter Salzbildung reagieren; es entsteht z. B. bei der Behandlung einer Aldohexose mit Sublimat, Kupfersulfat oder Silbernitrat das entsprechende Quecksiber-, Kupfer- oder Silbersalz, $CH_2OH\,(\overset{*}{C}HOH)_3\,CHOM\,CHO$, unter gleichzeitigem Freiwerden der starken Säuren, Chlorwasserstoff, Schwefelsäure bzw. Salpetersäure; die katalytische Wirkung von Spuren von Eisensalzen bei der Oxydation von Zuckerarten, mehrwertigen Alkoholen, Oxysäuren usw. mit Wasserstoffhyperoxyd usw. beruht ebenfalls, wie ich zuerst betont habe[1]), auf einer intermediären Salzbildung und der hierdurch hervorgerufenen höheren Dissoziation.

Eine ganze Anzahl der so primär gebildeten Schwermetallsalze der Zuckerarten, z. B. das Kupfer-, Silber-, Quecksilber- oder Goldsalz, zersetzen sich aber sofort

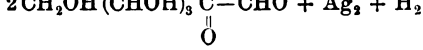
[1]) Diese Annalen **318**, 138 (1901); **335**, 312 (1904); **357**, 285, 312 (1907); vgl. auch Spoehr, Amer. chem. Journ. **43**, 249—251 (1910).

Digitized by Google

weiter, unter Abscheidung von Metall bzw. niederem Oxyd, und gleichzeitiger Zuckeroxydation, weil selbstverständlich die vorhandenen dissoziierten Salzmoleküle, z. B.



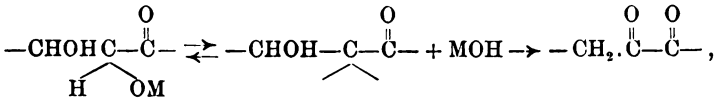
sich unter 1,2-Hexosonbildung[1]) nach



oxydieren können.

Man ist deshalb genötigt, um das in Rede stehende Problem — d. h. die ortho-Osonumwandlung — zu lösen, nur solche Schwermetallsalze der Zuckerarten zu wählen, welche im dissoziierten Zustande sich nicht auf diese Weise zersetzen werden, wie z. B. das Blei-, Thorium-, Zink-, Ferro- oder Aluminiumsalz, von denen jedenfalls das Blei nachträglich am leichtesten analytisch zu beseitigen wäre.

Hierbei könnte nun aber, d. h. *bevor* die gewünschte ortho-Osonbildung bei einer einzelnen Zuckerart nach

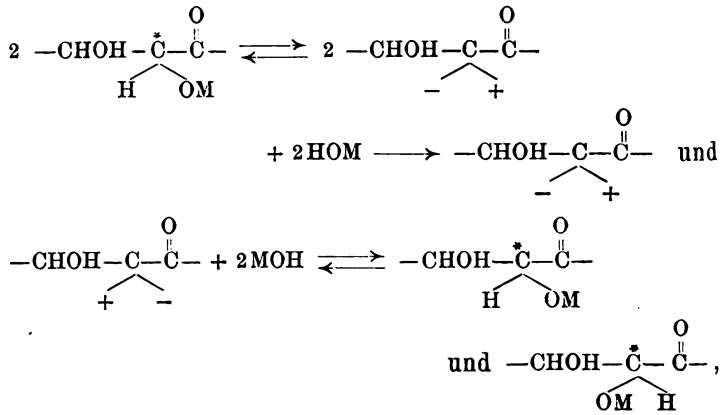


eintritt, *theoretisch* noch ein anderer Vorgang stattfinden, nämlich eine *Autoracemisierung*[2]) des mit Metallhydroxyd beladenen Kohlenstoffatoms nach

[1]) Vgl. Evans, Amer. chem. Journ. **35**, 122 (1906); Denis, daselbst **38**, 583 (1907) und Spoehr, daselbst **43**, 251 (1910); vgl. diese Annalen **335**, 271 (1904). Da unter diesen Umständen, sowie auch bei Gegenwart von Kaliumbicarbonat (s. o.) *keine Enolisierung* der Zuckerarten, und folglich auch *keine direkte Spaltung* derselben möglich ist, so muß selbstverständlich die Theorie der Oxydation des Zuckers mittelst Kupfersulfats, Kupferacetats, des Soldaini-Ostreagens u. dgl. m., sowie auch die Natur der gebildeten Oxydationsprodukte *wesentlich* verschieden sein, im Vergleich mit den Vorgängen (s. o.), welche bei gleichzeitiger Gegenwart von Oxydationsmitteln und Ätzalkalien stattfinden.

[2]) Journ. amer. chem. Soc. **30**, 647—648 (1908); diese Annalen **335**, 243 (1904); **357**, 233 (1907); **376**, 79 (1910).

Digitized by Google



eintreten, wobei dann selbstverständlich anstatt einer Zuckerart jetzt zwei optisch-aktive Zucker in der Lösung auftreten werden. Es ist, mit anderen Worten, eine gegenseitige Umwandlung eines Zuckerpaares, d-Mannose, d-Glucose bzw. d-Fructose, d-Pseudofructose usw. *theoretisch denkbar*, ganz ähnlich wie dies schon längst durch Emil Fischers schöne Versuche bei dem Säurepaare d-Glucon-, d-Mannonsäure, bzw. d-Galakton-, d-Talonsäure usw. experimentell festgestellt ist. Die Verwirklichung dieser Idee bei den Zuckerarten, sowie auch weiter die glatte Umwandlung des betreffenden Zuckerpaares in das entsprechende ortho-Oson, $-CH_2-CO-CO-$, scheint mir jetzt nur noch eine Frage der Zeit zu sein; es deuten nämlich schon eine Reihe von Beobachtungen in der Literatur auf die Existenz von solchen ortho-Osonen. Die ersten systematischen Versuche über die Einwirkung von Ätzalkalien und von alkalisch reagierenden Salzen auf Zuckerarten sind während der Jahre 1895 bis 1899 von Lobry de Bruyn und Alberda van Ekenstein ausgeführt worden[1]); die genannten Forscher nahmen an, daß es sich *nur* um eine Wirkung von Hydroxylionen handelt, und daß deshalb *in allen*

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**, 156—165, 203—216 (1895); **15**, 92—96 (1896); **16**, 253—283 (1897); **19**, 1—11 (1900).

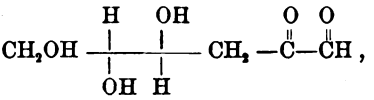
Digitized by Google

Fällen eine ganz analoge Umwandlung eintreten wird. Tatsächlich existieren nun, wie aus dem Vorhergehenden (vgl. auch experimentellen Teil III) klar geworden ist, ganz bestimmte Unterschiede in dem Verhalten der Zuckerarten, 1. gegen Ätzalkalien, 2. gegen Natriumcarbonat und 3. -bicarbonat, sowie auch endlich gegen 4. essigsaures Calcium und 5. essigsaures Blei. Lobry de Bruyn und van Ekenstein haben schon betont, daß 20prozentige wäßrige Lösungen von d-Galaktose bzw. d-Fructose, mit $^1/_{10}$ Äquivalent Ätzkali 3 Stunden lang bei 70° behandelt, in Zuckergemische übergehen, welche ganz auffallend verschieden von denen sind, welche bei Gegenwart von $^1/_7$ Äquivalent Bleihydroxyd durch einstündiges Erhitzen auf 100° entstehen. Die d-Galaktose gab z. B. mit ersterem Reagens ein Gemisch von d-Galaktose, d-Talose, d-Tagatose, l-Sorbose und wenig, 20 Proz., Galtose (?), während das viel schwächer basische und äußerst schwer lösliche Bleihydroxyd, nebst 10 Proz. d-Talose, fast nur Galtose lieferte. Die Galtose, sowie die genau entsprechende Glutose aus d-Fructose, sind nun ganz eigentümliche Substanzen; sie sind nicht gärfähig, reduzieren Fehlingsche Lösung nur halb so stark wie Traubenzucker, und namentlich werden sie, in schroffem Gegensatz zu allen bekannten Zuckerarten, durch Behandlung mit Ätzalkalien *sofort* in Säuren[1]) umgewandelt; es scheint mir daher — die *Richtigkeit* dieser

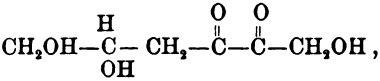
[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**, 270—272, 275—277 (1896). Die von mir in dieser und in früheren Abhandlungen als α- und β-d-Galtose bzw. α- und β-d-Glutose bezeichneten Substanzen sind isomere 3-Ketohexosen, und offenbar *ganz verschieden* von Lobry de Bruyn und van Ekensteins Galtose und Glutose. Sie werden mittelst Spuren Calciumhydroxyds bzw. namentlich mittelst Natriumcarbonats ohne die geringste Säurebildung in ein Gemisch der sechs Glieder der d-Galaktose- bzw. d-Glucosereihe umgewandelt (s. o. II). Ferner zeigen diese wirklichen Zuckerarten — was wohl ohne weiteres verständlich sein wird — eine ebenso starke Reduktionskraft gegen Fehlingsche Lösung wie die gut bekannten entsprechenden 2-Ketohexosen.

Digitized by Google

Beobachtungen vorausgesetzt — höchst wahrscheinlich, daß ortho-d-Galaktoson,



bzw. ortho-d-Glucoson,



in den einzelnen Fällen vorlag. Solche Substanzen müssen selbstverständlich *sofort* mittelst Ätzalkalis durch eine Benzilsäureumlagerung in α- und β-d-Galaktometasaccharinsäure bzw. in α- und β-d-Isosaccharinsäure übergehen; ferner können sie, in reinem Zustande, gar nicht reduzierend auf Fehlingsche Lösung wirken.

Es soll deshalb in der nächsten Zeit ein ganz eingehendes Studium des Verhaltens der Zuckerarten gegen Bleihydroxyd, Chlorblei, normales, sowie basisches essigsaures Blei in Angriff genommen werden; hier sei nur noch auf die im experimentellen Teile III beschriebenen vorläufigen Versuche hingewiesen und ferner hervorgehoben, daß normales essigsaures Blei bei 60° langsam, *aber in durchaus verschiedener Weise* als der wohl viel stärker basische essigsaure Kalk auf die Zuckerarten einwirkt.

Summiert man nun endlich die unter II, III und IV geschilderten Unterschiede in dem Verhalten der Zuckerarten gegen Ätzalkalien, Alkalicarbonate und -bicarbonate, sowie gegen essigsaures Blei und Calcium, so ergibt sich folgendes.

1. Reines Kaliumbicarbonat, bis zu drei Äquivalenten angewandt, wirkt nach 2 Monate langem Stehenlassen in zugeschlossenen Gefäßen in keiner nachweisbaren Weise auf konz. Zuckerlösungen ein.

2. Essigsaures Calcium bewirkt eine sehr langsame, wohl nicht umkehrbare Umwandlung — durch Polymerisation, d. h. Vereinigung von je drei aktiven Aldehyd-

Digitized by Google

bzw. Ketonmolekülen oder von je zwei aktiven α-Zuckerlactonmolekülen, — in die Tris-Osen, $(C_nH_{2n}O_n)_3$, bzw. in die α-Bis-Osen $(C_nH_{2n}O_n)_2$. Es findet in diesen beiden Fällen weder eine Enolisierung noch eine Salzbildung bei den Zuckerarten statt.

3. Ist dagegen Natriumcarbonat vorhanden, so findet Enolisierung, aber noch keine Salzbildung statt. Man erreicht deshalb unter bestimmten Bedingungen mit diesem Reagens bei den Hexosen, bzw. bei den Pentosen und Tetrosen eine *glatte* Umwandlung einer einzelnen Zuckerart in ein Gemisch von sechs bzw. drei Isomeren der zugehörigen Reihe; bei Gegenwart von mehr als einem halben Äquivalent Carbonat findet aber auch noch eine sehr langsame Überführung aller dieser einfachen Zuckerarten durch Polymerisation (a) in α-Bis-Osen bzw. Tris-Osen sowie auch durch Kondensation (b) in Polysaccharide von der Natur des Milch- und Malzzuckers statt.

4. Wendet man dagegen eine sehr geringe Menge Ätzalkali, am besten Calciumhydroxyd an, so treten wohl zunächst alle mittelst Carbonats beobachteten Umwandlungen ein; da aber jetzt, neben Enolisierung, auch noch Salzbildung möglich ist, so werden einige der zunächst durch Polymerisation (a) sich bildenden α-Bis-Osen nachträglich unter Verlust von 1 bzw. 2 Molekülen Wasser in Anhydro-α-bis-saccharide (Disaccharide), bzw. in bis-Anhydro-α-bis-saccharide übergeführt; es entstehen hierdurch Substanzen von der Natur des Rohrzuckers. Ferner müssen sich auch die Salze der verschiedenen einfachen

Zuckerarten, —CHOH—C(=O)—C(H)(OM)—, im dissoziierten Zustande,

teilweise (x) in Zuckerharze (Methylenpolymere) und *teilweise* (y) in ortho-Osone, $—CH_2.CO.CO—$, umwandeln; die letzteren gehen dann selbstverständlich, durch eine Benzilsäureumlagerung, in C_3-, C_4-, C_5- und C_6-Saccharinsäuren über.

Digitized by Google

5. Läßt man schließlich essigsaures Blei oder Chlorblei auf Zuckerarten einwirken, so kann offenbar (vgl. 2) keine Enolisierung, wohl aber noch Salzbildung, unter gleichzeitigem Freiwerden von Essigsäure bzw. Chlorwasserstoff, eintreten; und da überhaupt keine Polysaccharidbildung beobachtet worden ist, kann deshalb hier nur noch, nebst einer Autoracemisierung und Verharzung, eine Umwandlung eines einzelnen Zuckerpaares in das entsprechende längst gesuchte ortho-Oson —CH_2.CO—CO— eintreten.

Experimenteller Teil.

I. Über das Verhalten der Zuckerarten in ätzalkalischer Lösung gegen Oxydationsmittel.

Vorläufige Versuche zweier meiner Schüler, Rosario[1]) und Lucas[2]), haben gezeigt, daß bei der Oxydation einer stark verdünnten ätzalkalischen Lösung von d-Glucose, bzw. Galaktose, mit Luft sich eine ganz erhebliche Menge einer Säure bildet, welche, wie schon in der Einleitung I erwähnt, zunächst irrtümlicherweise als eine Hexonsäure, $C_6H_{12}O_7$, d. h. als eine α-oxymethylierte d-Arabon- bzw. d-Lyxonsäure, angesehen wurde. Jede dieser Säuren entstand nun nach Spoehr[3]) als Hauptprodukt unter den gebildeten, nicht flüchtigen Oxysäuren bei der entsprechenden Oxydation dieser beiden Zuckerarten mit Wasserstoffhyperoxyd; und da hier in Vergleich mit allen anderen Oxydationsversuchen mit Zuckerarten eine ganz auffallend große Menge Ameisensäure, 60 bis 80 Proz., gebildet wird, nahm Spoehr auch an, daß bei der Anwendung von Wasserstoffhyperoxyd als Oxydationsmittel *nur* eine ganz beschränkte Anzahl der vielen vorhandenen Zuckerarten, nämlich *vorwiegend* Oxy-

[1]) Amer. chem. Journ. **43**, 240 (1910).

[2]) Diese Annalen **376**, 55 (1910) Fußnote; vgl. auch Buchner, Meisenheimer u. Schade, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4217 (1906), **41**, 1009 (1908).

[3]) Amer. chem. Journ. **43**, 233, 245 (1910).

Digitized by Google

methylen, nebst Diose, und α- und β-d-Glutose bzw. α- und β-Galtose, *in selektiver Weise*, oxydiert werden. Ich habe mich aber bei der Wiederholung von Spoehrs Versuchen bald überzeugt, daß er die Bildung einer ganzen Anzahl Oxysäuren, $C_nH_{2n}O_{n+1}$, übersehen hat; ferner habe ich auch noch, mit der Hilfe von Glattfeld, feststellen können, daß die vermeintlichen neuen Hexonsäuren, $C_6H_{12}O_7$, aus d-Glucose bzw. Galaktose wirklich mit d-Arabonsäure bzw. mit d-Lyxonsäure identisch sind. Diese Ergebnisse haben mich deshalb auch genötigt, meine eigenen[1]) und Andersons[2]) Versuche mit d-Glucose bzw. d-Galaktose und Fehlingscher Lösung teilweise zu wiederholen, namentlich um festzustellen, daß hierbei auch eine optisch-aktive Pentonsäure, d. h. d-Arabon- bzw. d-Lyxonsäure, entsteht. Herr Glattfeld hat nun die Versuche mit d-Glucose in ätzalkalischer Lösung mit Luft, sowie auch mit Wasserstoffhyperoxyd, mit der größten Sorgfalt und möglichst quantitativ unter meinen Augen ausgeführt: seine Resultate sind im September-Heft des Amer. chem. Journals im Druck erschienen.

Meine Versuche beschränken sich deshalb auf ein sorgfältiges Studium des Verhaltens der d-Galaktose in ätzalkalischer Lösung gegen Luft, Wasserstoffhyperoxyd und Kupferoxyd (Fehlingsche Lösung); ferner habe ich auch noch vorläufige Versuche über das Verhalten der l-Arabinose, l-Xylose, d-Maltose und d-Lactose in ätzalkalischer Lösung gegen Wasserstoffhyperoxyd angestellt, um dann in der nächsten Zeit auch noch mit meinen Schülern eine eingehende Untersuchung über das Verhalten aller dieser Zuckerarten in ätzalkalischer Lösung gegen Luft zu unternehmen. Es ist zu erwarten, daß man hierdurch, sowie auch noch auf andere Weise (s. u.), die wirkliche Konstitution der Bisaccharide Milch- und Malzzucker feststellen kann. Hierzu war nun zu-

[1]) Diese Annalen **357**, 259—286 (1907).

[2]) Amer. chem. Journ. **42**, 401—431 (1909).

Digitized by Google

nächst vor allem erforderlich, eine Methode auszuarbeiten, mit der es gelingt, jede Zuckerart in alkalischer Lösung mit Luft zu oxydieren, ohne daß *gleichzeitig* Bildung von Saccharinsäuren eintritt.

A. *d-Galaktose und Luft.*

Eine Lösung von 50 g d-Galaktose in wenig Wasser wurde rasch in eine kalte Lösung von 68 g 98 prozentigem Natriumhydroxyd (sechs Äquivalente) in 5 Liter Wasser gegossen und darauf möglichst schnell ein starker Luftstrom durch den untersten Teil der Flüssigkeit geleitet; hierzu waren vier Einleitungsröhren, jede für sich am Ende in sechs radiale Capillarien ausgezogen, nötig. Man erreicht auf diese Weise eine vollkommene Zerstreuung der Luftblasen durch alle Teile der Flüssigkeit; die eingesogene Luft wurde zunächst durch zwei Paare von je zwei konz. Ätzkalilösungen geführt, und dann, mittelst zweier Y-Röhren, mit den vier Einleitungsröhren verbunden. Zwei kräftige Wasserpumpen waren hierzu nötig und der Luftstrom dauerte Tag und Nacht 48 Stunden lang fort. Die Zuckerlösung befand sich in einem großen Rundkolben, und die Temperatur des umgebenden Bades schwankte zwischen 30—40°; am Ende des zweiten Tages konnte keine Spur von Zucker in der vollkommen farblos gebliebenen Flüssigkeit mehr aufgefunden werden.

Eine Kohlendioxyd- bzw. Ameisensäurebestimmung, in üblicher Weise ausgeführt[1]), ergab 2,55 g CO_2 bzw. 25,62 g HCOOH, auf 100 g Zucker umgerechnet, d. h. 1,74 bzw. 16,7 Proz. — mithin eine ganz auffallend viel geringere Menge Ameisensäure im Vergleich mit derjenigen (80,2 Proz.), welche Spoehr[2]) beim Gebrauch von Wasserstoffhyperoxyd als Oxydationsmittel erhielt.

Die mittelst Chlorwasserstoffs usw. freigemachten, von Kochsalz mittelst Alkohols usw. getrennten, nicht

[1]) Diese Annalen **357**, 219—220 (1907).
[2]) Amer. chem. Journ. **43**, 234 (1910).

Digitized by Google

flüchtigen Oxysäuren wogen 40,95 g und gaben $[\alpha]_D^{20} = +37{,}43^0$. Ein weiterer Oxydationsversuch mit 50 g d-Galaktose gab, in ganz ähnlicher Weise, 42,5 g Lactongemisch[1]), $[\alpha]_D^{20} = +34{,}1^0$, welches deshalb mit der anderen Portion vereinigt wurde. Es fand dann durch Extraktion mit einem Liter Essigäther und darauffolgendes viermaliges Ausziehen des löslichen Teiles mit je einem Liter heißem Äther eine weitere Zerlegung in drei Fraktionen statt, A. Ätherauszug 21,55 g, $[\alpha]_D^{20} = +10{,}9^0$; B. 16,5 g, $[\alpha]_D^{20} = +57{,}05^0$, und 39 g unlöslicher Teil C. $[\alpha]_D^{20} = +45{,}7^0$, vorher von etwas Kochsalz usw. mittelst Alkohols befreit.

Die Trennung und Isolierung der hierin vorhandenen Säuren fand nun erst statt, nachdem ich zuerst alle zugänglichen, optisch-aktiven Hexon-, Penton- und Tetronsäuren, $C_nH_{2n}O_{n+1}$, rein dargestellt und möglichst gründlich untersucht hatte. Die Bedingungen zur Lactonbildung wurden namentlich auch sehr eingehend untersucht und dieses Studium führte mich schließlich zu der überraschenden Entdeckung, daß die Oxysäuren $C_nH_{2n}O_{n+1}$ wohl ganz allgemein bimolekulare α-Lactone und monomolekulare β- und γ-Lactone liefern können[2]) (siehe exper. Teil II), wodurch man selbstverständlich auch ganz neue Gesichtspunkte betreffs der Konstitution der Zuckerarten selbst, sowie der α- und β-Glucoside, gewinnt.

Ferner wurden auch die Phenylhydrazide und alle möglichen Alkaloidsalze der verschiedenen Oxysäuren gründlich untersucht und ihre physikalischen Konstanten, nach den in der letzten Abhandlung entwickelten Methoden, möglichst vollständig bestimmt.

Es konnte deshalb in dem vorliegenden Falle mit ganz besonderer Schärfe festgestellt werden, daß, nebst Kohlendioxyd und Ameisensäure, *nur* noch die folgenden

[1]) Wenn nicht besonders erwähnt, sind alle hierin angegebenen optischen Versuche in 4 prozentiger wäßriger Lösung ausgeführt worden.

[2]) Vgl. diese Annalen **357**, 236, 248 (1907).

Digitized by Google

neun Substanzen (deren Bildung, nach Einleitung I und II, wohl ohne weiteres verständlich sein wird) als Oxydationsprodukte von d-Galaktose entstanden sind: Glykolsäure (1), nebst Spuren von Oxalsäure (2); d,l-Glycerinsäure (3) (4); l-Threonsäure-β,γ-lacton (5), $[\alpha]_D^{20} = -25^0$, nebst wenig d-Erythronsäure-γ-lacton (6), $[\alpha]_D^{20} = +73{,}1^0$; d-Lyxonsäure-$\gamma$-lacton (7), $[\alpha]_D^{20} = +82{,}3^0$; nebst wenig l-Xylonsäure-γ-lacton (8), $[\alpha]_D^{20} = +89{,}56^0$, und endlich eine geringe Menge Zuckerharz (9), dessen Bildung bei der Oxydation von Zuckerarten in ätzalkalischer Lösung wohl unter allen Bedingungen[1]) zu erwarten ist (siehe Einleit. III). Eine Betrachtung des spezifischen Drehungsvermögens der oben erwähnten B- und C-Fraktionen, $[\alpha]_D^{20} = +57{,}05^0$ bzw. $+45{,}7^0$, zeigt sofort, daß hierin die beiden Pentonsäurelactone vorherrschen müssen; da die d-Lyxonsäure ein sehr schwer in Alkohol lösliches, bei 162° schmelzendes Phenylhydrazid, $[\alpha]_D^{20} = -12{,}4^0$, liefert, wurden diese beiden Fraktionen, in gewohnter Weise, mit dem gleichen Volumen Phenylhydrazin und absolutem Alkohol homogen gemischt und 24 Stunden lang stehen gelassen. Fraktion B, 16,5 g, gab 15,9 g gut mit kaltem Alkohol gewaschenes Hydrazid, Schmelzp. 150 bis 159°, $[\alpha]_D^{20} = -11{,}72^0$. Die andere Fraktion, 39 g, gab 30,29 g Rohhydrazid mit ähnlichen Eigenschaften.

[1]) Hierdurch erklärt sich die längst als auffallend betrachtete Tatsache, daß die sechs verschiedenen Glieder der d-Glucose- bzw. der d-Galaktosereihe nicht alle *genau* dieselben Resultate beim Titrieren mit Fehlingscher Lösung gaben [vgl. diese Annalen **357**, 218 (1907)]. Es existiert nämlich ein großer Unterschied in der Leichtigkeit, mit welcher die einzelnen Zucker verharzt, d. h. in ein Gemisch von Methylenpolymeren (vgl. Einleit. III) übergeführt werden. Die Glieder der d-Galaktosegruppe werden z. B. in ganz auffallend viel höherem Grade durch Ätzalkalien verharzt als die entsprechenden d-Glucosederivate. Die folgenden von mir *sehr exakt* bestimmten Zahlen [vgl. Lobry de Bruyn und van Ekenstein, Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**, 266—267 (1897)] beim Titrieren mit diesem Reagens sind deshalb wohl ohne weiteres verständlich. d-Mannose 102 Proz., d-Glucose 100 Proz., d-Fructose 93,3 Proz., d-Galaktose 92,5 Proz., d-Tagatose 81,2 Proz., l-Sorbose 82,1 Proz.

Digitized by Google

Die vereinigten alkoholischen Filtrate, zuerst bei 40° unter 20 mm Druck von Alkohol, dann durch Lösen in Wasser und dreimaliges Ausziehen mit Äther von überschüssigem Phenylhydrazin befreit, gaben, nach Beseitigung des Wassers bei vermindertem Druck usw., 5,4 g noch rohes d-Lyxonsäurephenylhydrazid vom Schmelzpunkt 150—159°.

Die Hydrolyse der 48,2 g alkohollöslichen, gummiartigen Hydrazide, durch siebenstündiges Erhitzen auf 100° mit 50 g krystallisiertem Ätzbaryt, 50 ccm Wasser usw., gab endlich wieder 25,6 g Lactongemisch B C, $[\alpha]_D^{20} = + 9{,}76°$, zurück, von dessen weiterer Bearbeitung, sowie auch von Fraktion A, weiter unten die Rede sein wird.

Die Hydrolyse des rohen d-Lyxonsäurephenylhydrazids, 51,59 g, mittelst 60 g Ätzbaryts und 150 ccm Wasser durch neunstündiges Erhitzen auf 100° usw., gab 27,4 g β,γ-Lactonsirup, $[\alpha]_D^{20} = + 47{,}25°$, anstatt 29,8 g berechnet.

Hieraus wurden dann durch Lösen in einem Liter heißem Essigäther, Konzentrieren, Impfen usw. im ganzen 18,4 g rohe gelbliche Krystalle des γ-Lactons, vom Schmelzp. 100—107°, gewonnen. Der noch in den Mutterlaugen vorhandene, dicke, tiefbraun gefärbte Sirup, 9 g, wurde durch nochmalige Behandlung mit Ätzbaryt usw. von Spuren von Phenylhydrazin und dessen Zersetzungsprodukten befreit und so endlich wieder 7,4 g Öl, $[\alpha]_D^{20} = + 55{,}4°$, zurückgewonnen. Ein Teil hiervon, 2,2 g, löste sich nicht in viel heißem Essigäther auf; er war harzig und auch nicht in warmem Sprit löslich und bestand offenbar aus braunen Phenylhydrazin-Zersetzungsprodukten. Die Untersuchung des in Essigäther eingegangenen Teiles, mit Phenylhydrazin usw., gab nur 1,28 g d-Lyxonsäurephenylhydrazid, Schmelzp. 160°, $[\alpha]_D^{20} = - 12{,}5°$; und die Verseifung der alkohollöslichen Hydrazide gab endlich wieder 2,3 g öliges C_5-Lactongemisch, $[\alpha]_D^{20} = + 34{,}8°$, zurück, worin, durch Behandlung mit Brucin usw., die Gegenwart von l-Xylonsäure zweifellos (s. u.) festgestellt

Digitized by Google

wurde; es war hiernach das rohe d-Lyxonsäurehydrazid nur durch Spuren des bei 129° schmelzenden l-Xylonhydrazids[1]) verunreinigt.

Die weitere Untersuchung der erhaltenen rohen Krystalle, 18,4 g, zeigte sehr bald, daß d-Lyxonsäure-γ-lacton, und nicht, wie Lucas früher annahm[2]), α-Oxymethyl-d-lyxonsäure-γ-lacton vorlag. Es wurde dies durch einen sehr sorgfältigen Vergleich mit einem aus reinem l-Xylonsäure-γ-lacton nach Fischer und Bromberg[3]) dargestellten d-Lyxonsäure-γ-lacton, Schmelzp. 113—114°, $[\alpha]_D^{20} = +82{,}4°$, sowie auch noch mit dem hieraus isolierten Phenylhydrazid, Brucin- bzw. Cinchoninsalz festgestellt.

Die Konstanten des d-Lyxonsäure-γ-lactons bzw. seiner Derivate.

Das rohe, aus d-Galaktose und Luft erhaltene Lacton, 18,4 g, Schmelzp. 100—107°, war noch durch eine Spur von braunen Phenylhydrazin-Zersetzungsprodukten gelb gefärbt. Beim Lösen von 2 g Substanz in 5 ccm heißem Alkohol schieden sich, bei Zusatz von 20 ccm heißem Essigäther, allmählich 1,55 g schneeweiße Krystalle vom Schmelzp. 110—112° ab; diese lieferten dann bei nochmaligem Umkrystallisieren aus 100 ccm heißem Essigäther lange, farblose, durchsichtige, schwere Nadeln, 1,0 g, vom Schmelzp. 113—114° und das Filtrat gab beim Eindampfen noch 0,4 g ebenso reines γ-Lacton. Da die Lactone $C_5H_8O_5$ und $C_6H_{10}O_6$ theoretisch fast dieselben analytischen Zahlen für C und H verlangen, so konnte wohl Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln nur durch Titrieren mit $^n/_{10}$-Alkali erwartet werden.

(1) 0,496 g Lacton, in Wasser aufgelöst, nahmen langsam in der Kälte, innerhalb 3 Minuten, 29,5 ccm $^n/_{10}$-Natriumhydroxyd unter Entfärbung des Phenolphthaleins auf; es wurden im

[1]) Neuberg, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1474 (1902).
[2]) Diese Annalen **376**, 55 (1910), Fußnote.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 583 (1896).

Digitized by Google

ganzen 40 ccm Alkali hinzugesetzt, 10 Minuten lang auf dem kochenden Wasserbade erhitzt und dann, in gewohnter Weise, mit $^n/_{10}$-H_2SO_4 usw. zurücktitriert. Hierdurch wurde die zur Neutralisation nötige Menge $^n/_{10}$-Alkalis als 34,3 ccm gefunden; es berechnet sich 33,53 ccm für $C_5H_8O_5$ und nur 27,86 ccm für $C_6H_{10}O_6$.

(2) 0,4789 g Lacton nahmen 33,0 ccm $^n/_{10}$-Natriumhydroxyd zur Neutralisation, anstatt 32,37 ccm für $C_5H_8O_5$ berechnet, auf.

(3) 0,4789 g Lacton und 12,0401 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1-dm-Rohre $= +3{,}15^0$, woraus sich $[\alpha]_D^{20} = +81{,}46^0$ berechnet.

Das *Phenylhydrazid* ist schon von Fischer und Bromberg[1]), sowie auch von Wohl und List[2]) dargestellt worden; es schmilzt bei 162°, ist äußerst schwer in kaltem absoluten Alkohol löslich und scheidet sich deshalb beim Lösen in 30—50 Tln. heißen Alkohols in Form von voluminösen, weißen Nadeln fast gänzlich wieder ab. Das spezifische Drehungsvermögen verschiedener Präparate in 4 prozentiger wäßriger Lösung ist von mir wiederholt zwischen $-11{,}2^0$ und $-12{,}6^0$ gefunden worden, während Lucas $[\alpha]_D^{20} = -11{,}06^0$ angibt.

Für Trennungszwecke u. a. dgl. m. ist daher das Phenylhydrazid weitaus das geeignetste Derivat der d-Lyxonsäure.

Das *Brucinsalz*[3]) scheidet sich bei Lösen in einem Teile heißen Wassers nach Zusatz von 5 Tln. Alkohols in voluminösen, glänzenden, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 168° langsam aber fast vollständig wieder ab; es verliert ungefähr 8 Proz. Krystallwasser beim Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum, wird matt, schmilzt aber unverändert unter Zersetzung gegen 168—170° und zeigt $[\alpha]_D^{20} = -27{,}57^0$; d. h. 0,9576 g Salz und 22,8714 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1 dm-Rohr $= -1{,}12^0$. Es lag mithin ein nach links drehendes Ion vor.[4])

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 584, 2068 (1896).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 3108 (1897).

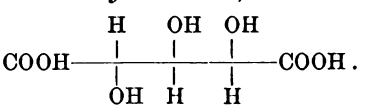
[3]) Vgl. Neuberg, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1474 (1902) und Fischer u. Bromberg, ebenda **29**, 583 (1896).

[4]) Vgl. diese Annalen **376**, 19—20 (1910) Fußnote. Bequemlichkeitshalber wird hier noch das berechnete spezifische Drehungs-

Digitized by Google

Das *Strychninsalz*, aus 1,5 g γ-Lacton und 2,67 g Strychnin dargestellt, schied sich aus einer heißen Lösung in 20 ccm absolutem Alkohol größtenteils, 3,07 g, ölförmig ab, kam aber bei Zusatz von ganz wenig Wasser nach längerem Stehen und Kratzen nicht wieder heraus; das *Cinchoninsalz* stellt einen in wenig kaltem Alkohol löslichen Gummi dar. Sehr schön dagegen krystallisiert das *Chininsalz*; es löst sich leicht in 3 Tln. heißen Alkohols auf und scheidet sich dann schnell in durchsichtigen, schweren, aus Nadeln bestehenden Klumpen, Schmelzpunkt 169°, fast vollständig wieder ab. Das spezifische Drehungsvermögen wurde als $-109{,}8°$ bestimmt[1]), d. h. 0,9452 g Substanz und 23,1765 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1 dm-Rohre $= -4{,}35°$. Lucas gibt $[\alpha]_D^{20} = -107{,}5°$ und den Schmelzp. 162° an.

Die Umwandlung des d-Lyxonsäure-γ-lactons in Trioxyglutarsäure,



Die d-Lyxonsäure muß selbstverständlich bei der weiteren Oxydation mit Salpetersäure in dieselbe optisch-aktive d-Trioxyglutarsäure[2]), Schmelzp. 128°, $[\alpha]_D^{20} = +22{,}8°$, übergehen wie die d-Arabonsäure; der Oxy-

---

vermögen der verschiedenen Alkaloidsalze von den optisch-inaktiven Oxysäuren $C_nH_{2n}O_{n+1}$ als Tabelle zusammengestellt.

Brucinsalz	Molgew.	$[\alpha]_D^{20}$	Strychninsalz	Molgew.	$[\alpha]_D^{20}$	Chininsalz	Molgew.	$[\alpha]_D^{20}$
$C_6H_{12}O_7$	590	$-23{,}93°$	$C_6H_{12}O_7$	530	$-20{,}98°$	$C_6H_{12}O_7$	520	$-100{,}8°$
$C_5H_{10}O_6$	560	$-25{,}20$	$C_5H_{10}O_6$	500	$-22{,}23$	$C_5H_{10}O_6$	490	$-107{,}0$
$C_4H_8O_5$	530	$-26{,}64$	$C_4H_8O_5$	470	$-23{,}66$	$C_4H_8O_5$	460	$-114{,}0$
$C_3H_6O_4$	500	$-28{,}25$	$C_3H_6O_4$	440	$-25{,}27$	$C_3H_6O_4$	430	$-122{,}6$
$C_2H_4O_3$	470	$-30{,}05$	$C_2H_4O_3$	410	$-27{,}12$	$C_2H_4O_3$	400	$-131{,}0$

[1]) Vgl. Anm. 4, S. 249.

[2]) Ruff, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 558 (1899).

Digitized by Google

dationsversuch mit 14 g rohem, aus d-Galaktose und Luft erhaltenen, zwischen 100—107° schmelzenden d-Lyxonsäure-γ-lacton und 56 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,21) wurde sogar ausgeführt bevor festgestellt wurde, daß wirklich d-Lyxonsäure vorlag, d. h. als ich noch annahm, daß α-Oxymethyl-d-lyxonsäure-γ-lacton als Oxydationsprodukt von d-Galaktose und Luft aufträte. Ich wollte nämlich weitere Beispiele einer scheinbar von Spoehr[1]) zuerst beobachteten, eigentümlichen, asymmetrischen Abspaltung von Kohlendioxyd bei Malonsäurederivaten gewinnen. Das erwähnte Oxydationsgemisch wurde deshalb zuerst 96 Stunden lang in einem auf 45—50° erwärmten Bade erhitzt, und dann, nach Zusatz von viel Wasser, von wenig unlöslichem Harze abfiltriert; man erhielt nach Beseitigung des Wassers und der Salpetersäure durch Destillation bei 20 mm Druck (Temperatur des umgebenden Bades 70°) 13,3 g mit Krystallen durchsetzten Rückstand. Derselbe wurde in 70 ccm Wasser aufgelöst und die Menge des sich durch $6^1/_2$ stündiges Erhitzen auf 120—130° abspaltenden Kohlendioxyds quantitativ bestimmt; und ferner auch noch festgestellt, daß bei darauffolgendem weiteren $1^1/_2$ stündigen Erhitzen keine Spur von Kohlendioxyd mehr abgespalten wurde. Es hatten sich nun im ganzen nur 2,15 g Bariumcarbonat gebildet, mithin ist nur eine auffallend geringe Menge Kohlendioxyd abgespalten worden, welche offenbar in diesem, sowie in Spoehrs Falle nicht von der Zersetzung eines Malonsäurederivats herkommen kann.

Die wäßrige Lösung gab nun nach der Behandlung mit Tierkohle usw. 11,6 g Rückstand, $[\alpha]_D^{20} = +34{,}5°$ (c = 5,8), wieder zurück, welcher in stark verdünnter, wäßriger Lösung 6 Stunden lang mit 10 g Calciumcarbonat digeriert wurde; das ungelöst gebliebene Salz, 5,33 g, enthielt 2,02 g oxalsauren Kalk. Das bei vermindertem Drucke dreimal konzentrierte Filtrat schied im ganzen

[1]) Amer. chem. Journ. **43**, 242—243, 247 (1910).

Digitized by Google

10,5 g rohen, im Vakuum getrockneten d-trioxyglutarsauren Kalk ab. Eine Calciumbestimmung gab 16,54 Proz. Calcium; die Hauptmenge des Salzes lieferte dann, durch Behandlung mit Oxalsäure, Verdampfung des Filtrats bei 20 mm Druck usw., 8,9 g mit Krystallen durchsetzten Rückstand. Hieraus wurden durch Lösen in viel heißem Aceton, teilweises Eindampfen, nachträgliche Behandlung des öligen Rückstandes mit heißem Wasser usw. im ganzen 3,62 g reine d-Trioxyglutarsäure in Form von glänzenden, durchsichtigen Tafeln vom Schmelzp. 128° gewonnen. Diese Eigenschaften, sowie das gefundene spezifische Drehungsvermögen, $[\alpha]_D^{20} = +22{,}2^0$ — d. h. 0,5965 g Substanz und 14,2920 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1 dm-Rohr $= +0{,}9^0$ — stimmen hiernach genau mit Ruffs Angaben über diese Säure überein. Der von Spoehr für d-Trioxyglutarsäure angegebene viel höhere Schmelzpunkt, 175°, beruht zweifellos auf einer Überführung in ein Lacton.[1]) Die Analyse der von mir erhaltenen d-Trioxyglutarsäure ergab:

0,1892 g gaben 0,2315 CO_2 und 0,0775 H_2O.

	Ber. für $C_5H_8O_7$	Gef.
C	33,33	33,36
H	4,44	4,58

Die Konstanten des l-Xylonsäure-γ-lactons bzw. seiner Derivate.

Um genügend Material für ein gründliches Studium der l-Xylonsäure, bzw. der hieraus durch Umlagerung entstehenden d-Lyxonsäure, zu gewinnen, war es nötig 50 g l-Xylose durch siebentägiges Stehenlassen mit 500 g Wasser und 60 g Brom zu oxydieren. Das aus wäßriger Lösung mit Alkohol usw. zweimal gefällte, krystallinische, im Vakuum getrocknete Calciumsalz, 57,95 g, enthielt 9,6 Proz. Calcium, berechnet 10,81 Proz. für $Ca(C_5H_9O_6)_2$, und gab $[\alpha]_D^{20} = +11{,}5^0$. Das l-Xylonsäure-Ion ist also

[1]) Amer. chem. Journ. **43**, 244 (1910). Vgl. Tollens und Rorive, Zeitschr. Ver. d. d. Zuckerindustrie **49**, 579 (1909), welche auch den Schmelzp. 128° für die freie Säure angeben.

Digitized by Google

im Gegensatz zu dem entsprechenden d-Lyxonsäure-Ion stark rechtsdrehend.

Das hieraus mittelst Oxalsäure usw. gewonnene, im Vakuum bis auf 90° erhitzte, rohe l-Xylonsäurelacton, 39,55 g, bestand offenbar aus einem Gemische von zwei strukturisomeren β- und γ-Lactonen, von denen ich bis jetzt nur das vorherrschende, sehr viel stärker nach rechts drehende l-Xylonsäure-γ-lacton rein erhalten habe. Das Rohgemisch löste sich nämlich, bis auf Spuren Harz und Kalksalze, in 500 ccm heißem Aceton leicht auf; es schied sich dann beim Einengen des Filtrats bis auf 75 ccm 20,3 g γ-Lacton in schweren, meßbaren Krystallen vom Schmelzp. 99—103° ab. Das spezifische Drehungsvermögen wurde als + 89,56° bestimmt, d. h. 0,5312 g Substanz und 12,7190 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1 dm-Rohre = + 3,63°. Der höchste in der Literatur angegebene Schmelzpunkt[1]) für l-Xylonsäure-γ-lacton ist 90—92°, mit $[\alpha]_D^{20} = + 74{,}4°$. Die Acetonmutterlaugen enthielten noch 17,9 g gummiartige, leicht lösliche Lactone, woraus es bis jetzt nicht gelungen ist das zweite, β-Lacton in reinem, krystallisierten Zustande zu isolieren.

Die zwei weitaus günstigsten Derivate der l-Xylonsäure für Trennungs- und Identifizierungszwecke sind wohl a) das in kaltem Wasser äußerst schwer lösliche, in Tafeln krystallisierende Cadmiumbromiddoppelsalz[2]), $Cd(C_5H_9O_6)_2 CdBr_2, 2H_2O$, $[\alpha]_D^{20} = +7{,}4°$; und b) das in Alkohol schwer lösliche Cinchoninsalz, Schmelzp. 170°, $[\alpha]_D^{20} = + 126{,}2°$. Da Neuberg für das Brucinsalz den Schmelzp. 172° und die unmögliche Zahl $[\alpha]_D^{20} = - 37{,}65°$ angibt[3]), wurden diese zwei l-xylonsauren Alkaloidsalze nochmals sorg-

[1]) Tollens und Clowns, diese Annalen **310**, 177 (1899). Vgl. Tollens und Weber, Zeitschr. Ver. d. d. Zuckerindustrie **49**, 953 (1909), wo $[\alpha]_D^{20} = + 83°$ angegeben wird.

[2]) Bertrand, Bull. soc. chim. III, **15**, 592 (1896). Tollens u. Browne, Ber. d. d. chm. Ges. **35**, 1461 (1902).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1474 (1902); es liegt offenbar ein Druckfehler vor — denn es berechnet sich $[\alpha]_D^{20} = - 22{,}6°$ für das Brucinsalz aus Neubergs Angaben.

Digitized by Google

fältig studiert. Das *Cinchoninsalz*, 6,78 g, Schmelzp. 170°, scheidet sich noch in erheblicher Menge aus 4 Tln. heißen Wassers ab; besser und sehr vollkommen, obwohl langsam, krystallisiert es aus viel heißem absoluten Alkohol in Form von durchsichtigen Platten heraus; $[\alpha]_D^{20} = +126{,}2°$, d. h. 0,5800 g Substanz und 13,9530 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1 dm-Rohre $= +5{,}09°$. Die Gegenwart von l-Xylonsäure in dem aus d-Galaktose und Luft erhaltenen Säuregemisch ist nun tatsächlich sehr leicht mittelst des Cinchoninsalzes (s. u.) festgestellt worden.

Das *Brucin-l-xylonat*, 3,7 g, schied sich aus einer heißen Lösung in 3,7 ccm Wasser und 15 ccm Alkohol in derben, dicken Tafeln, 2,92 g, ab; dieselben waren spezifisch viel schwerer als das entsprechende d-lyxonsaure Salz und verloren 0,31 g Krystallwasser beim Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum. Sie schmolzen dann bei 176° und gaben $[\alpha]_D^{20} = -18{,}7°$, d. h. 0,7067 g Substanz und 16,8761 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1 dm-Rohre $= -0{,}76°$.

l-Xylonsäure, l-Threonsäure, d-Erythronsäure, dl-Glycerinsäure, nebst Zuckerharz, aus den nicht identifizierten Ölgemischen.

Die weitere Untersuchung der oben erwähnten Fraktionen: A, Ätherauszug 21,55 g, $[\alpha]_D^{20} = +10{,}9°$; BC, 25,6 g, $[\alpha]_D^{20} = +9{,}78°$, und 2,3 g C_6-Lactongemisch, $[\alpha]_D^{20} = +34{,}8°$, ergab folgendes:

Die A-Fraktion nahm im ganzen nur 48,4 g Strychnin auf und lieferte beim dreimaligen Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol 25,89 g Mischkrystalle, Schmelzp. 150 bis 200°; das alkoholische Filtrat gab dann mittelst Ätzbaryts usw. wieder 15,45 g Säuregemisch A', $[\alpha]_D^{20} = +8{,}33°$, zurück. Zweimaliges Umkrystallisieren der gewonnenen Mischkrystalle aus wenig Wasser lieferte 1,95 g sekundäres, oxalsaures Strychnin, Schmelzp. 240—280°, welches durch Ätznatron, essigsauren Kalk und Essigsäure in 1,54 g Strychnin und 0,26 g oxalsauren Kalk

Digitized by Google

übergeführt wurde. Die Hauptmenge der in kaltem Wasser leicht löslichen Strychninsalze, durch dreimaliges Digerieren mit überschüssigem Calciumhydroxyd usw. in die Kalksalze umgewandelt, gab beim Fällen aus wäßriger Lösung mit Alkohol und nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum 6,37 g Salzgemisch; dasselbe enthielt nach einer Analyse nur 19,05 Proz. Calciumoxyd und wurde endlich in 4,2 g Säuregemisch, $[\alpha]_D^{20} = -2{,}4^0$, zurückgeführt; da hieraus mittelst Brucins usw. durch Umkrystallisieren aus Alkohol 10 g hochschmelzende, bei 215°, Brucinsalze gewonnen wurden, ist ersichtlich, daß nur eine ganz kleine Menge Glykolsäure — nicht mehr als 2 g — in der A-Fraktion vorhanden war, wobei aber auch noch zu berücksichtigen ist, daß diese Säure sogar beim Abdestillieren von wäßrigen Lösungen bei vermindertem Druck sich immer etwas verflüchtigt. Eine konz. wäßrige Lösung von 1,07 g Glykolsäure, 17 Stunden lang in einer offenen Schale auf dem kochenden Wasserbade, unter gelegentlichem Zusatz von Wasser, verdampft, war spurlos verschwunden; da die anderen Oxysäuren sich unter diesen Umständen kaum verflüchtigen, ist diese Eigenschaft oft benutzt worden, um Glykolsäure aus Säuregemischen zu entfernen.

Will man dagegen die Gegenwart dieser Säure in einem solchen Gemisch feststellen, so ist es unerläßlich, zuerst hieraus die C_3-, C_4-Säuren als hochschmelzende, 200—220°, Brucinsalze durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol möglichst vollständig abzuscheiden, und erst nachher die aus den alkohollöslichen Brucinsalzen freigesetzten, in Äther löslichen Säuren mit Strychnin usw. zu behandeln. Das sich dann aus Alkohol abscheidende, rohe, glykolsaure Salz enthält aber dennoch immer mehr oder weniger Glykol-dl-Glycerinsäure-Strychninmischkrystalle, weil es überhaupt kaum möglich ist selbst das reine dl-glycerinsaure Brucin, bzw. seine optische Komponente, *vollständig* aus Alkohol in Krystallen abzuscheiden.

Digitized by Google

Die übrig bleibenden Fraktionen, A', 15,45 g; BC, 25,6 g; und 2,3 g C_5-Lactongemisch wurden nun einzeln in wäßriger Lösung mit überschüssigem Brucin bis zur alkalischen Reaktion digeriert, dann fünfmal mit Benzol extrahiert und durch fraktionierte Umkrystallisation aus Alkohol in 83,05 g hochschmelzende, zwischen 195 bis 206°, Salze (a), in 47,69 g niedrigschmelzende, 120—170°, Salze (b), und endlich in 57,5 g gummiartige in Alkohol gelöst bleibende Salze (c) zerlegt; nur die erste Krystallfraktion aus dem kleinen C_5-Lactongemisch, d. h. 3,63 g, Schmelzp. 170°, $[\alpha]_D^{20°} = -20{,}8°$, weil offenbar fast reines l-xylonsaures Brucin (s. o.), wurde getrennt gehalten und später mit anderen aus (b) gewonnenen Salzen auf l-Xylonsäure verarbeitet.

Glykolsäure aus den (c)-Salzen. Die 57,5 g gummiartigen Salze gaben mittelst Ätzbaryt usw. 10,7 g Säuregemisch, $[\alpha]_D^{20°} = +11{,}7°$, zurück, wovon nach viermaligem Digerieren mit je $^1/_4$ Liter Essigäther 3,05 g dunkles Öl ungelöst blieb; da letzteres bei der üblichen Acylierung mit 10 ccm Anhydrid, 8 Stunden bei 100° usw., 3,85 g braunes Harz lieferte, wovon sich nur 0,25 g in viel heißem Äther auflöste, war offenbar Zuckerharz vorhanden. Der in viel Essigäther gegangene Teil wurde mittelst Äther, kaltem und heißem Essigester in vier Fraktionen zerlegt: 2,9 g Ätherauszug, $[\alpha]_D^{20°} = +1{,}0°$; 1,2 g, $[\alpha]_D^{20°} = +20{,}5$; 1,9 g, $[\alpha]_D^{20°} = +33{,}15°$; und 0,95 g unlösliches, harziges Öl, welches, nochmals acyliert usw., schließlich 0,25 g harzfreies Öl zurückgab. Die letzten drei Fraktionen — offenbar vorwiegend aus C_5-Lactongemischen bestehend — wurden dann später mit entsprechenden Fraktionen aus den (a)- und (b)-Salzen vereinigt (s. u.).

Der Ätherauszug, 2,9 g, nahm bei dreistündigem Digerieren 9,57 g Strychnin auf und gab 7,4 g rohes glykolsaures Strychnin, Schmelzp. 160—190°; hieraus wurde mittelst Ätzbaryt 5,9 g Strychnin und dann mittelst Kalk usw. 1,58 g reines, lufttrocknes Calciumglykolat

Digitized by Google

gewonnen. Die Analyse des zwischen 100 und 120° getrockneten Salzes ergab:

0,2531 g Salz gaben 0,0734 g CaO, d. h. 29,00 Proz. anstatt 29,47 Proz. CaO für $Ca(C_2H_3O_3)_2$ berechnet.

Die 47,69 g niedrigschmelzender Brucinsalze (b) enthielten Zuckerharz und freies Brucin, denn das hieraus freigesetzte Säuregemisch, 10 g, hinterließ nach zweimaligem Digerieren mit je $^1/_2$ Liter Essigäther 3 g harziges Öl, woraus nach der Acylierung und Hydrolyse der in Äther gegangenen acylierten Säuren mittelst Ätzbaryt 1,6 g dickes Öl, $[\alpha]_D^{20} = +10°$, zurückgewonnen und deshalb mit einer entsprechenden Fraktion, 0,25 g, aus den (c)-Salzen (s. o.) vereinigt wurde — also im ganzen 1,85 g C_5-Öle III. Der Essigätherauszug wurde in zwei Fraktionen gespalten, d. h. in 4,1 g Öl $[\alpha]_D^{20} = +27{,}4°$, löslich in 100 ccm kaltem Äthylacetat, und in 2,6 g schwerer lösliches C_5-Öl II, $[\alpha]_D^{20} = +29{,}6°$; die erste Portion, 4,1 g, wurde nun mit den zwei ganz ähnlichen Fraktionen, 1,2 g und 1,9, aus den (c)-Salzen (s. o.) vereinigt — also im ganzen 7,2 g Ölgemisch — woraus dann durch dreimaliges Digerieren mit 150 ccm Äther eine weitere Spaltung in 4,3 g ätherlösliche Öle, $[\alpha]_D^{20} = +19{,}3°$, und in 2,65 g unlösliche C_5-Öle I erzielt wurde. Hierzu kamen dann später noch zwei weitere Fraktionen, 2,3 g C_5-Öle IV, $[\alpha]_D^{20} = +27°$, und 1,65 g C_5-Öle V, $[\alpha]_D^{20} = +12{,}2°$, aus dem hochschmelzenden (a)-Brucinsalze (s. u.). Alle diese Öle bestehen offenbar nur aus Gemischen von d-Lyxonsäure- und l-Xylonsäurelacton mit mehr oder weniger beigemengten optisch-inaktiven bzw. linksdrehenden Lactonen der C_3- bzw. C_4-Säuren.[1]) Das C_5-Öl I, 2,65 g, nahm deshalb 5,85 g Brucin mit noch saurer Reaktion auf und es schieden sich beim Auflösen der 9,2 g Rohsalze in 1,3 ccm Wasser und

[1]) Die Gegenwart von geringen Mengen d-Galaktonsäure und d-Talonsäure ist immerhin auch noch sehr wahrscheinlich (vgl. experimentellen Teil I, D).

Digitized by Google

20 ccm Alkohol 5,71 g C_5-Mischkrystalle, Schmelzp. 130 bis 140°, $[\alpha]_D^{20} = -22{,}6°$, ab.

Das C_5-Öl II, 2,6 g, ebenso mit 5,75 g Brucin behandelt, gab 4,58 g ähnliche Krystalle, Schmelzp. 130 bis 140°, $[\alpha]_D^{20} = -22{,}45°$, welche deshalb mit den oben erwähnten 3,63 g rohen, l-xylonsauren Brucins vereinigt, d. h. im ganzen 13,92 g, und später auf l-xylonsaures Cinchonin usw. verarbeitet wurden. Die 4,3 g ätherlöslichen Öle, $[\alpha]_D^{20} = +19{,}3°$, nahmen 11 g Brucin mit saurer Reaktion auf und gaben 5,65 g C_3-, C_4-, C_5-Mischkrystalle, Schmelzp. 185—195°, $[\alpha]_D^{20} = -25{,}06$, welche deshalb mit einem ähnlichen Salzgemisch aus den (a)-Salzen (s. u.) vereinigt wurden. Die C_5-Öle III, 1,85 g, gaben mit Brucin keine Krystalle, folglich wurden diese, sowie auch die noch in allen obigen Fällen vorhandenen, in Alkohol gelöst bleibenden Brucinsalze mittelst Ätzbaryt usw. in 6,25 g Ölgemisch, $[\alpha]_D^{20} = +12{,}8°$, zurückgeführt. Da die C_5-Öle IV und V, 2,3 g und 1,65 g (welche nicht mit Brucin behandelt wurden), mit Cinchonin bei darauffolgendem Impfen der alkohollöslichen Salze mit l-xylonsaurem Cinchonin keine Krystalle gaben, wurden die zurückgewonnenen Säuren, sowie auch noch 2,6 g C_5-Öl VI, $[\alpha]_D^{20} = +27{,}3°$ (s. u.), mit dem soeben erwähnten, 6,25 g, Ölgemisch vereinigt und diese dann endlich mittelst 250 ccm heißen Essigäthers in zwei Fraktionen, 5,4 g lösliche Öle, $[\alpha]_D^{20} = +20{,}36°$, und in 6,0 g unlösliche Öle, $[\alpha]_D^{20} = +24°$, zerlegt, von denen weiter unten noch einmal die Rede sein wird.

l-Xylonsaures Cinchonin und l-xylonsaures Cadmiumbromiddoppelsalz.

Die oben erwähnten vereinigten Mischkrystalle von d-lyxonsaurem und l-xylonsaurem Brucin, 13,92 g, lieferten mit 6,0 g Ätzbaryt usw. 8,35 g Brucin und 3,75 g Lactonsirup, $[\alpha]_D^{20} = +21{,}05°$; derselbe nahm in 3 Stdn. 6,05 g Cinchonin auf und gab, durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol, nur 3,25 g rohes l-xylonsaures Cin-

Digitized by Google

chonin, Schmelzp. 162°, $[\alpha]_D^{20°} = + 126{,}55°$, d. h. 1,075 g Salz und 24,4355 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 2 dm-Rohr $= + 10{,}35°$. Die alkohollöslichen Cinchoninsalze wurden ihrerseits in 2,6 g C_5-Öle VI, $[\alpha]_D^{20°} = + 27{,}3°$, zurückgeführt (s. o.), während die 3,25 g krystallinischen Salze 0,95 g l-Xylonsäure-β,γ-lacton-Gemisch, $[\alpha]_D^{20°} = + 17{,}5°$, lieferten. Letzteres wurde 8 Stdn. lang, in stark verdünnter wäßriger Lösung, mit 1,5 g Bromwasserstoff (spez. Gew. 1,49) und 4,0 g Cadmiumcarbonat digeriert; man erhielt, nach dem Abfiltrieren von 2,57 g Cadmiumcarbonat usw., 2,8 g Salzrückstand. Derselbe löste sich in 25 ccm heißem Wasser auf und es schied sich langsam 1,0 g reines l-xylonsaures Cadmiumbromiddoppelsalz in schweren glänzenden Nadeln ab; beim Einengen des Filtrats kamen noch 0,6 g ebenso reines Salz II heraus.

0,2879 g Salz I gaben 0,1423 AgBr.

0,4450 g Salz II gaben, durch Elektrolyse mit 1 g Cyankalium und 150 ccm H_2O, 0,1325 Cd.

0,2616 g Salz I gaben 0,1515 CO_2 und 0,0723 H_2O.

Ber. für $Cd(C_5H_9O_5)_2CdBr_2\,2H_2O$.		Gef.
Cd	29,86	29,77
Br	21,32	21,04
C	15,99	15,80
H	2,93	3,07

Die hochschmelzenden Brucinsalze (*a*), *83,05 g.* Die einzig zuverlässige Methode, ein Gemisch von d,l-Glycerinsäure von den beiden optisch-aktiven l-Threon- und d-Erythronsäuren bzw. von deren Antipoden zu trennen ist die mittelst Brucins — weil hier, in ganz auffallendem Gegensatz zu Strychnin, nur wenig Neigung zur Bildung von Mischkrystallen vorliegt.

Sowohl l-threonsaures Brucin, Tafeln, Schmelzp. 214°, $[\alpha]_D^{20°} = - 32{,}4°$, wie d-erythronsaures Brucin, Prismen, Schmelzp. 214°, $[\alpha]_D^{20°} = - 23{,}5°$, sind nur spurenweise selbst in kochendem absoluten Alkohol löslich, und scheiden sich ferner beim Lösen in einem halben Teil heißen Wassers auf Zusatz von 10 Tln. Alkohol einzeln oder als Mischkrystalle fast vollständig wieder ab. Das

Digitized by Google

dl-glycerinsaure Brucin, Prismen, Schmelzpunkt 220°, $[\alpha]_D^{\frac{1}{2}0} = -28{,}2°$, löst sich dagegen leicht in 20 Tln. heißen absoluten Alkohols auf und kommt dann nur sehr langsam und unvollständig, unter teilweiser Zerlegung[1]) in die Komponenten — das d-Salz ist schwerer löslich — wieder heraus. Ist aber auch noch Wasser zugegen, so tritt die Krystallabscheidung noch sehr viel langsamer, und in ganz bedeutend kleinerem Maßstabe ein. Man erreicht deshalb eine verhältnismäßig gute Trennung der C_3- von den C_4-Säuren in zwei Operationen wie folgt.

Das Brucin-Salzgemisch wird zunächst in einem halben Teile Wasser und 10 Tln. Alkohol gelöst, und die nach Impfen oder Kratzen innerhalb 2 Tagen sich abscheidenden C_4-Salze werden abfiltriert. Die in dem Filtrate gelöst bleibenden Salze werden unter Rückfluß und Umschütteln mit 10 Tln. absolutem Alkohol 2 Stunden lang digeriert; das sich nach sechsstündigem Stehen abscheidende Salzgemisch wird dann ebenfalls, wie zuerst, aus Sprit umkrystallisiert. Die so sich abscheidenden C_4-Salze sind zuweilen fast gänzlich frei von C_3-Salzen, können aber im ungünstigsten Falle höchstens nur 20 Proz. derselben enthalten. Ähnliches gilt für die in Sprit gelöst bleibenden C_3-Salze; die *Quantität* des hierin vorhandenen dl-glycerinsauren Brucins kann überhaupt durch Überführung in die Chininsalze und darauffolgende Abscheidung des sehr schwer in kaltem Wasser löslichen l-glycerinsauren Salzes[2]) sehr annähernd bestimmt werden.

Da die d-Erythronsäure ein bei 198° schmelzendes, kaum in heißem Alkohol lösliches Strychninsalz, $[\alpha]_D^{\frac{1}{2}0} = -16{,}84°$, und die l-Threonsäure ein ganz entsprechendes Salz, $[\alpha]_D^{\frac{1}{2}0} = -28{,}5°$, mit ähnlichen Eigenschaften gibt, während d l-Glycerinsäure dagegen ein niedrig schmelzendes, zwischen 115° und 125°, sehr leicht in kaltem absolutem Alkohol lösliches Strychninsalz

[1]) Neuberg, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 340 (1904).
[2]) Anderson, Amer. chem. Journ. **42**, 421 (1909).

Digitized by Google

liefert, so glaubte ich zuerst hierdurch ein längst gesuchtes — *scharfes* Trennungsverfahren für diese vier Säuren entdeckt zu haben. Allein es trat bald Enttäuschung ein: die Trennung mittelst Strychnins ist lange nicht so gut wie diejenige mittelst Brucins, weil die verschiedenen Salze miteinander, sowie auch noch mit glykolsaurem Strychnin (s. o.) eine große Anzahl von Mischkrystallen bilden, die oft in keiner Weise durch Umkrystallisieren in die Komponenten gespalten werden können. Zieht man ferner noch in Betracht, daß die Brucinsalze der C_3- und C_4-Säuren ebenfalls noch mit den entsprechenden Salzen der C_5- und C_6-Säuren $C_nH_{2n}O_{n+1}$ Mischkrystalle bilden, die oft kaum, oder jedenfalls immer nur mit der größten Mühe, zerlegt werden können, so gewinnt man eine Vorstellung von den vorhandenen experimentellen Schwierigkeiten. Dies muß schließlich meine Entschuldigung für die Tatsache sein, daß es mir *in keinem einzigen Falle*, trotz hartnäckiger und erschöpfender Bemühungen, gelungen ist, jede Spur der vorhandenen Produkte scharf zu identifizieren. Absolut scharfe Trennungsmethoden für die Säuren $C_nH_{2n}O_{n+1}$ sowie auch für die Saccharinsäuren, $C_nH_{2n}O_n$, sind überhaupt kaum denkbar. Man muß deshalb zufrieden sein, wenn man, nach monatelang dauernden fraktionierten Krystallisationen usw., in den einzelnen Fällen zu der Überzeugung kommen kann, daß alle vorhandenen Säuren wirklich isoliert worden sind.

Die weitere Untersuchung der oben erwähnten 83,05 g Brucinsalze (a) ergab folgendes: Einmaliges Umkrystallisieren aus 40 ccm Wasser und 200 ccm Alkohol lieferte nach 2 Tagen 21,7 g Mischkrystalle I, Schmelzpunkt 210—212°, welche, nochmals in 20 ccm Wasser und 200 ccm Alkohol gelöst, nach 3 Tagen 13,74 g Salze, Prismen und lange Nadeln, letztere vorherrschend, Schmelzpunkt 210°, $[\alpha]_D^{20} = -30{,}67°$, abschieden. Da ferner das hieraus freigesetzte Lactongemisch I, 3,1 g, $[\alpha]_D^{20} = -16{,}6°$ besaß, lag offenbar vorwiegend l-threonsaures Brucin

Digitized by Google

vor.[1]) Das ursprüngliche alkoholische Filtrat von Krystallfraktion I wurde zunächst durch Destillation bei 20 mm Druck von Wasser und Alkohol befreit, die zurückbleibenden Brucinsalze dann mit 400 ccm absolutem Alkohol ausgekocht und dann, nach fünfstündigem Stehenlassen, 32,72 g unlösliche Salze II, Schmelzp. 205 bis 208°, abfiltriert. Diese gaben aus 32 ccm Wasser 320 ccm Alkohol 16,84 g Prismen, Schmelzpunkt 212°, $[\alpha]_D^{20} = -28{,}29°$, woraus dann mittelst 7,6 g Ätzbaryts usw. 3,9 g Lactongemisch II, $[\alpha]_D^{20} = -12{,}2°$, gewonnen wurde.

Die ähnliche Aufarbeitung der durch Umkrystallisation der Fraktionen I und II erhaltenen alkoholischen Mutterlaugen gab 6,25 g Lactongemisch, $[\alpha]_D^{20} = +6{,}6°$, welches durch dreimaliges Schütteln mit je 350 ccm kalten Äthers (dl-Glycerinsäure löst sich hierin in erheblicher Menge, 5,0 g in einem halben Liter, auf) in 3,85 g bewegliches Öl, $[\alpha]_D^{20} = -1{,}8°$, wohl vorwiegend dl-Glycerinsäure, I, und in 2,3 g C_5-Öl IV (s. o.), $[\alpha]_D^{20} = +27°$, zerlegt wurde. Die weitere Untersuchung der im alkoholischen Filtrat von Fraktion II vorhandenen Brucinsalze zeigte, daß hierin ebenfalls noch viel C_5-Brucinsalze vorhanden waren; sie wurden deshalb zuerst mit einem ähnlichen, oben erwähnten C_3-, C_4-, C_5-Salzgemisch, 5,65 g, $[\alpha]_D^{20} = -25{,}06°$ (aus 4,3 g ätherlöslichem Öle, $[\alpha]_D^{20} = +19{,}3°$) vereinigt, in die freien Säuren umgewandelt, und dann mittelst kalten Äthers usw. eine weitere Zerlegung in 2,45 g bewegliches Öl, $[\alpha]_D^{20} = +4{,}9°$, wohl vorwiegend dl-Glycerinsäure, II, und in 1,65 g C_5-Öl, IV, $[\alpha]_D^{20} = +12{,}2°$ (s. o.) erreicht. Die rohen dl-Glycerinsäurefraktionen, I und II, gaben, mittelst Brucins usw., durch Krystallisation aus Alkohol 16,1 g

[1]) Hervorzuheben ist hier noch, daß Hr. Glattfeld bei der ganz ähnlichen Behandlung eines Salzgemisches aus 19 g eines optisch-inaktiven C_2-, C_3-, C_4- und C_5-Säuren enthaltenden Öles und 65 g Brucin, eine große Fraktion, 12,98 g, rohes d-erythronsaures Brucin, $[\alpha]_D^{20} = -25{,}62°$, erhielt. Das hieraus gewonnene rohe krystallinische Lacton, 2,5 g, zeigte sofort $[\alpha]_D^{20} = -71°$.

Digitized by Google

zwischen 205° und 212° schmelzende Salze, woraus dann endlich wieder 3,45 g C_3-, C_4-Lactongemisch (c), $[\alpha]_D^{20°} = -4{,}8°$, zurückgewonnen wurden.

Die richtige Weiterverarbeitung der rohen l-Threon-, d-Erythronsäurefraktionen, I und II, bzw. der rohen dl-Glycerinsäurefraktion (c) wäre nun Behandlung mit Phenylhydrazin bzw. Chinin, wie oben angegeben, gewesen; ich habe aber zuerst irrtümlicherweise angenommen, daß die beiden optisch-aktiven Trioxybuttersäuren sowohl aus d-Glucose wie auch aus d-Galaktose in gleicher Menge entstehen müssen — was aber tatsächlich, aus Gründen, die in der Einleitung entwickelt worden sind, nicht der Fall ist; zweitens nahm ich auch an, daß eine Überführung dieser Öle in die Strychninsalze usw. zu einer scharfen Beseitigung der in allen drei Fraktionen vorhandenen dl-Glycerinsäure führen müßte. Öl I, 3,1 g, $[\alpha]_D^{20°} = -16{,}6°$, nahm in 5 Stunden 7,3 g Strychnin auf und gab beim Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol erst bei Zusatz von wenig Wasser 4,8 g Krystalle, Schmelzpunkt 195—200°; das zweite Öl, 3,9 g, $[\alpha]_D^{20°} = -12{,}2°$, nahm 9 g Alkaloid auf und lieferte aus Alkohol 6,16 g ähnlich schmelzende Krystalle; die (c)-Fraktion, 3,45 g, $[\alpha]_D^{20°} = -4{,}8°$, nahm 9,69 g Strychnin auf und gab 2,08 g hochschmelzender Salze, also im ganzen 13,04 g, welche mittelst Ätzbaryts in 3,1 g Lactongemisch (x), $[\alpha]_D^{20°} = -13{,}9°$, zurückgeführt wurden. Die vereinigten alkoholischen Filtrate ihrerseits gaben dann, durch weiteres Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol, niedrig schmelzende, 115—160°, und ölige Strychninsalze — im ganzen 7,3 g —, welche ebenfalls mittelst Ätzbaryts usw. in 1,55 g Säuresirup (y), $[\alpha]_D^{20°} = -3{,}8°$, umgewandelt wurden; die in absolutem Alkohol noch gelöst gebliebenen Salze, 8,2 g — zum Teil auch als unverbundene Lactone vorhanden — gaben bei ähnlicher Behandlung 2,3 g Ölgemisch (z), $[\alpha]_D^{20°} = -11°$, zurück. Die (y)- und (z)-Fraktionen wurden dann vereinigt, nochmals mit Strychnin usw. behandelt, aber diesesmal nur die

Digitized by Google

sich krystallinisch aus Alkohol abscheidenden Salze, 5,04 g, Schmelzp. 115—180°, aufgearbeitet und in 1,25 g Lactongemisch zurückgeführt: dasselbe gab bei der üblichen Behandlung mit Phenylhydrazin und Alkohol nur 0,31 g rohes l-Threonsäurehydrazid, Schmelzp. 156°, während die (x)-Fraktion, 3,1 g, $[\alpha]_D^{20} = -13{,}9°$, ebenso behandelt, 4,43 g Rohhydrazid, Schmelzpunkt 140—145°, lieferte; letzteres schied dann, beim Umkrystallisieren aus 60 ccm heißem absoluten Alkohol, 3,11 g reines Hydrazid in Form von dünnen durchsichtigen Tafeln, Schmelzp. 157°, ab. Gefunden $[\alpha]_D^{20} = -29{,}05°$, d. h. 1,012 g Substanz und 24,3677 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1 dcm-Rohr $= -1{,}17°$.

Die vereinigten, in Alkohol löslichen Säurehydrazide, durch Ausziehen in wäßriger Lösung mit Äther von überschüssigem Phenylhydrazin, und dann durch Lösen in absolutem Alkohol, Impfen und zweitägiges Stehenlassen von wenig l-Threonsäurehydrazid befreit, wogen 3,5 g und zeigten $[\alpha]_D^{20} = -5°$. Das hieraus zurückgewonnene Lactongemisch, 1,25 g, $[\alpha]_D^{20} = -12{,}86°$, nahm 3,05 g Strychnin auf und lieferte dann, beim Umkrystallisieren aus Alkohol, 2,16 g Mischkrystalle, Schmelzp. 170—180°, $[\alpha]_D^{20} = -24{,}84°$; dieselben konnten bei weiterem Umkrystallisieren und Impfen mit reinem d-erythronsauren Strychnin, $[\alpha]_D^{20} = -16{,}87°$, nur sehr unvollkommen in die Komponenten gespalten werden, obwohl auf diese Weise 0,6 g einer Krystallfraktion vom Schmelzp. 170 bis 180° und $[\alpha]_D^{20} = -22{,}59°$ erhalten wurde. Die Gegenwart von sehr kleinen Mengen d-Erythronsäure, nebst viel l-Threonsäure, kann hiernach[1]) als festgestellt betrachtet werden, obwohl es nicht gelang ein bestimmtes Derivat ersterer Säure in reinem Zustande zu isolieren. Das umgekehrte Problem — die Entdeckung einer kleinen Menge l-Threonsäure bei Anwesenheit von viel d-Erythronsäure — ist viel leichter, weil hier die Überführung in

[1]) Vgl. Anderson, Amer. chem. Journ. **42**, 429 (1909).

Digitized by Google

das sehr charakteristische l-Threonsäurephenylhydrazid möglich ist (vgl. Dissertation von Glattfeld).

d l-Glycerinsäure. Die in Alkohol gelöst gebliebenen Strychninsalze aus den oben erwähnten (y)- und (z)-Fraktionen, sowie auch noch eine kleine Menge ähnlicher Salze anderen Ursprungs, wurden zunächst mit Strychnin längere Zeit in wäßriger Lösung digeriert, dann durch Lösen in wenig Alkohol, Impfen usw. von kleinen Mengen C_4-Salzen befreit und schließlich mittelst Ätzbaryts usw. in 3,8 g bewegliche rohe dl-Glycerinsäure, $[\alpha]_D^{20} = -0{,}8^0$, übergeführt; hieraus wurde dann durch Umwandlung in die Chininsalze und Umkrystallisation aus Wasser 5,95 g reines l-glycerinsaures Chinin, Schmelzp. 180°, in drei Fraktionen erhalten.

Die Konstanten der l-Threonsäure bzw. ihrer Derivate.

Das spezifische Drehungsvermögen des prächtig in dünnen Blättchen aus Alkohol krystallisierenden, bei 157° schmelzenden l-Threonsäurephenylhydrazids ist von mir, im Gegensatz zu Anderson[1]) (— 31,17°), zu — 29,05° und — 28,78° bei zwei unabhängigen Bestimmungen gefunden worden.

Das durch Hydrolyse von 5,57 g reinem Hydrazid mittelst 10 g Ätzbaryts, 50 ccm Wassers usw. gewonnene rohe Lactongemisch (Essigätherauszug), 2,45 g, gab $[\alpha]_D^{20} = -25^0$, konnte aber nicht in den krystallinischen Zustand übergeführt werden — was wohl auf die Gegenwart zweier, β- und γ-Lactone beruht; es nahm in 6 Stunden 6,5 g Strychnin auf, und einmaliges Umkrystallisieren des Rohsalzes, 10,7 g, aus 2 ccm Wasser und 25 g Alkohol lieferte 5,53 g *Strychninsalz*, Schmelzpunkt 115—120°, in Form von durchsichtigen gruppierten Tafeln, $[\alpha]_D^{20} = -28{,}5^0$, d. h. 0,9426 g Salz und 22,6757 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1 dcm-Rohr = — 1,15°. Das hieraus freigesetzte l-Threonsäurelacton, 1,3 g, wurde ebenfalls unter keiner Bedingung fest und wurde deshalb in das

[1]) Amer. chem. Journ. 42, 424 (1909).

Digitized by Google

Chininsalz umgewandelt: das Rohsalz, 5,2 g, in 10 ccm absolutem Alkohol aufgelöst, gab schnell 2,82 g *reines l-threonsaures Chinin*, Schmelzp. 168°, in Form von voluminösen gruppierten Nadeln, $[\alpha]_D^{20} = -116{,}99°$, d. h. 0,6990 g Substanz und 16,8862 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1 dcm-Rohr = — 4,7°. Hiernach ist das schon oben erwähnte Brucinsalz, $[\alpha]_D^{20} = -32{,}4°$, Schmelzp. 214°, weitaus das geeignetste und schönste Alkaloiderivat der l-Threonsäure; auffallend ist ferner noch der niedrig gefundene Schmelzpunkt, 115—120°, des reinen l-threonsauren Strychnins — namentlich wenn man an die oben erwähnten Ergebnisse mit roher l-Threonsäure und Strychnin denkt.

Die nicht identifizierten Öle (s. o.), 5,4 g, $[\alpha]_D^{20} = +20{,}36°$, und 6,0 g, $[\alpha]_D^{20} = +24°$, gaben, bei der üblichen Behandlung mit Phenylhydrazin und Alkohol, noch 1,3 g bzw. 1,57 g d-Lyxonsäurehydrazid, Schmelzp. 160°, $[\alpha]_D^{20} = -12{,}3°$ bzw. — 12,35°. Die vereinigten alkoholischen Filtrate, in gewohnter Weise von überschüssigem Phenylhydrazin usw. befreit, lieferten dann, aus Alkohol, noch 0,53 g rohes Hydrazid, Schmelzp. 140—145°, $[\alpha]_D^{20} = -10{,}3°$. Die Hydrolyse der in Alkohol löslichen Hydrazide gab dann endlich wieder 6,35 g C_3-, C_4-, C_5-Lactongemisch, $[\alpha]_D^{20} = +10{,}4°$, zurück. Dasselbe nahm in 5 Stunden 18 g Chinin auf; die alkalische Lösung wurde, durch fünfmaliges Ausziehen mit Äther, von überschüssigem Chinin befreit. Beim Lösen des Salzgemisches in wenig heißem Wasser schied sich 1,7 g l-glycerinsaures Chinin, Schmelzp. 180°, ab; darauffolgendes Umkrystallisieren aus Alkohol und Äther gab, in zwei Fraktionen, 3,88 g Salz I, Schmelzpunkt 140—150°, $[\alpha]_D^{20} = -102{,}9°$, und 6,82 g Salz II, Schmelzp. 135—140°, $[\alpha]_D^{20} = -119{,}37°$, also offenbar C_3-, C_4-Salze. Diese lieferten dann, mittelst Ätzbaryts usw., 0,9 g Lacton I, $[\alpha]_D^{20} = +6{,}95°$, und 1,65 g Lacton II, $[\alpha]_D^{20} = +4{,}7°$; ersteres gab, sowohl mit Cinchonin, als auch mit Bromwasserstoff und Cadmiumcarbonat, keine

Digitized by Google

Spur von l-xylonsaurem Cinchonin bzw. Cadmiumbromiddoppelsalz. Die noch in Äther-Alkohol gelöst gebliebenen Chininsalze wurden, mittelst Ätzbaryts usw., in 2,2 g Lactongemisch, $[\alpha]_D^{20} = +7{,}67^0$, zurückgeführt, woraus dann ebenfalls, nach Behandlung mit HBr und $CdCO_3$, keine Spur von l-xylonsaurem Cadmiumbromiddoppelsalz abgeschieden werden konnte; ich halte es daher, vgl. unten I, D, für wohl möglich, daß hierin auch noch eine kleine Menge d-Galaktonsäure und d-Talonsäure vorhanden war.

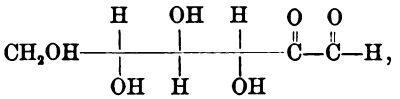
B. *Die Konstanten der d-Galakton-, d-Talon-, l-Gulon- und l-Idonsäure bzw. ihrer Derivate.*

Es hat sich herausgestellt, daß d-Galaktose, bei der Oxydation in ätzalkalischer Lösung, sowohl mit Wasserstoffhyperoxyd als auch mit Kupferoxyd bzw. Quecksilberoxyd, neben Kohlendioxyd, Ameisensäure, Zuckerharz und Spuren Oxalsäure genau dieselben Oxysäuren $C_nH_{2n}O_{n+1}$ liefert wie mit Luft. Aber hinzu kommen jetzt sicher noch zwei Aldohexonsäuren — die d-Galakton- und d-Talonsäure — die sich namentlich in relativ großer Menge mit Fehlingscher Lösung bilden, und deren Gegenwart die vollständige Identifizierung aller vorhandenen Oxysäuren ganz außerordentlich erschwert.

Ferner war auch noch das mögliche Vorhandensein von l-Gulonsäure bzw. l-Idonsäure zu berücksichtigen, bzw. durch das Experiment auszuschließen; ein genaues Studium der verschiedenen Derivate dieser beiden Säuren war überhaupt ferner auch erforderlich, um die Abwesenheit von l-Gulose und l-Idose in dem aus d-Galaktose mittelst $^1/_{20}$ Äquivalent Calciumhydroxyds bzw. wenig Natriumcarbonats erhaltenen Zuckergemisch der d-Galaktosereihe festzustellen (siehe Einleitung II und experimentellen Teil III). Obwohl die Umwandlung von d-Galaktose durch wenig Ätzalkali bei gewöhnlicher Temperatur in die sechs Glieder der zugehörigen Reihe nur sehr langsam stattfindet, muß diese Umsetzung bei höherer

Digitized by Google

Temperatur, namentlich bei Gegenwart von überschüssigem Ätzalkali, bis zu 6 Mol., sehr rasch, d. h. innerhalb einigen Minuten eintreten; es entsteht ja bekanntlich schon nach 3 Stunden bei 70° aus 20 prozentiger d-Galaktose-Lösung durch $^1/_{10}$ Mol. Ätzkalis[1]) eine große Menge von l-Sorbose. Fände nun bei der Einwirkung von Fehlingscher Lösung auf d-Galaktose eine Oxydation der durch Umwandlung gebildeten l-Sorbose zu β-1,2-d-Galaktoson,



statt, so müßte sich hieraus, neben Spaltung in l-Threose und Glyoxal, durch eine Benzilsäureumlagerung ein Gemisch von l-Gulon- und l-Idonsäure bilden.

Man erhält nun ein Gemisch von viel l-Gulonsäure neben weniger l-Idonsäure in ganz glatter Weise aus l-Xylose und Cyanwasserstoff[2]); 50 g l-Xylose wurden durch Umschütteln in 98 g 10 prozentiger Blausäure (berechnet 90 g) aufgelöst. Da nach 21 Tagen keine bemerkbare Einwirkung stattfand, wurden drei Tropfen 30 prozentigen Ammoniaks hinzugesetzt; es trat in ganz kurzer Zeit eine bedeutende Erwärmung[3]) ein, weshalb gekühlt, und dann noch 15 Tage länger stehen gelassen wurde.

Die braune, schwach nach Ammoniak riechende Lösung wurde mit 500 g Wasser und 100 g Bariumhydroxyd versetzt, das Gemisch dann aus einem auf 120

---

[1]) Lobry de Bruyn und van Ekenstein, Rec. trav. chim. Pays-Bas 16, 263 (1897).

[2]) Fischer und Stahel, Ber. d. d. chem. Ges. 24, 529 (1891); Fischer und Fay, daselbst 28, 1975 (1895).

[3]) Die katalytische Wirkung beruht zweifellos auf der intermediären Bildung von Ammoniumcyanid, welches ganz analog wie Cyankalium usw., weil ganz bedeutend mehr als Cyanwasserstoff dissoziiert, ungleich viel leichter von ungesättigten Körpern unter Addition mit Anion-Umlagerung [vgl. Amer. chem. Journ. 37, 296 Anm. (1907) und 38, 365—369 (1907)] usw. aufgenommen wird.

Digitized by Google

bis 130° erwärmten Bade 3 Stunden lang abdestilliert, d. h. bis kein Geruch nach Ammoniak mehr zu bemerken war. Es hatte sich nun in dem Destillierkolben eine große Menge unlösliche basische Bariumsalze abgeschieden, welche, nach den Angaben der Literatur, nur aus l-gulonsaurem Salz bestehen sollen[1]); sie wurden deshalb abfiltriert, und das Barium in dem Filtrat und Niederschlag besonders gefällt. Die nur Spuren von Barium enthaltenden wäßrigen Lösungen wurden dann, nach Entfärbung mit Knochenkohle, bei 20 mm Druck abdestilliert (Bad niemals über 60°), und der ölige Rückstand mit Alkohol usw. ausgezogen. Die basischen Salze gaben 36,2 g Säuresirup I und die anderen 21,35 g II. Die fast vollständige Abscheidung der in diesem Sirup bzw. in irgend einem anderen Säuregemisch vorhandenen l-Gulonsäure gelingt nun sehr leicht durch die Überführung in das prächtig krystallisierende, sehr hoch, bei 182—185°, schmelzende selbst in kochendem absolutem Alkohol wenig lösliche l-Gulonsäure-γ-lacton; und dies erreicht man durch zweistündiges Erhitzen des Säuresirups in einer offenen Schale auf dem kochenden Wasserbade, unter öfterem Umreiben, Zusatz von Alkohol usw. Säuresirup I gab auf diese Weise, nach zweimaliger Behandlung, nur 15,9 g reines γ-Lacton; Öl II lieferte 11,53 g ebenso reine Substanz — also im ganzen 27,43 g mit $[\alpha]_D^{20} = -57{,}1°$; d. h. 1,0372 g Lacton und 24,8768 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1 dcm-Rohre $= -2{,}31°$; da $[\alpha]$ nach 22, 31 und 46 Stunden bei $-2{,}23°$ blieb, wird die Substanz kaum von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur verändert.

Die aus l-gulonsauren Salzen zunächst freigesetzte, gummiartige, in kaltem Alkohol leicht lösliche Substanz besteht dagegen wohl aus freier l-Gulonsäure; sie geht

[1]) Alle Oxysäuren $C_nH_{2n}O_{n+1}$ werden wohl unter diesen Umständen teilweise in basische wasserunlösliche Salze übergeführt, so daß sich deswegen niemals ein Trennungsverfahren ausarbeiten läßt.

Digitized by Google

selbst bei gewöhnlicher Temperatur, beim Stehenlassen über Schwefelsäure im Vakuum, langsam, aber ganz glatt, nur in das γ-Lacton über; es konnte deshalb hier, ähnlich wie bei der d-Galakton- und l-Arabonsäure, kein zweites, monomolekulares l-Gulonsäure-β-lacton entdeckt werden.

Die Gesamtmenge des in den alkoholischen Filtraten vorhandenen rohen l-Idonsäure-β,γ-lactons war schließlich 21,5 g, wovon weiter unten noch die Rede sein wird.

l-Gulonsaures Brucin. Das aus 2,0372 g γ-Lacton und 4,4 g Brucin dargestellte Rohsalz, 8,25 g, schied sich aus einer Lösung von 3 ccm Wasser und 30 ccm Alkohol rasch in glänzenden, flachen Nadeln, 5,21 g, ab; Schmelzp. 162—164°, $[\alpha]_D^{20} = -18{,}67°$, d. h. 0,9775 g Salz und 23,6270 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1 dcm-Rohre $= -0{,}75°$. Hiernach liegt ein stark nach rechts drehendes Ion vor. Ich fand ferner $[\alpha]_D^{20} = +11{,}51°$, bei p = 4,0, für Natrium-l-gulonat, während van Ekenstein, bei c = 2,3, $[\alpha]_D^{20} = -13{,}9°$ für das antipodische d-gulonsaure Natrium angibt.[1])

Das l-gulonsaure Chinin, aus 3 g γ-Lacton und Chinin dargestellt, kommt langsam, aber sehr vollständig, aus einer Lösung in 4 Tln. heißen absoluten Alkohols in schweren, derben Krusten, zuweilen auch in flockigen weißen Nadeln, Schmelzp. 155°, heraus; $[\alpha]_D^{20} = -94{,}4°$, d. h. 0,8139 g Substanz und 19,5737 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1 dcm-Rohre $= -3{,}81°$.

l-Gulonsaures Strychnin; 3 g γ-Lacton nahmen nur 4,8 g Strychnin auf; Umkrystallisation des Rohsalzes, aus 4 ccm Wasser und 17 ccm Alkohol, gab 5,2 g Nadeln, die sich zwischen 120° und 125° zersetzten, und $[\alpha]_D^{20} = -17{,}24°$ zeigten, d. h. 0,9196 g Salz und 21,9792 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1 dcm-Rohre $= -0{,}7°$.

Das l-gulonsaure Cinchonin, aus 3 g Lacton und überschüssigem Cinchonin, stellte ein gummiartiges, leicht in 2 Tln. Alkohol lösliches Salz dar. Das rechts drehende

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 21, 383 (1896).

Digitized by Google

l-Gulonsäurephenylhydrazid, Schmelzp. 147—149°, ist schon von Fischer und Stahel[1]) beschrieben worden; eine homogene Lösung von 1 g γ-Lacton, 2 ccm Wasser, 1 ccm Phenylhydrazin und 2 ccm Alkohol verwandelte sich sehr bald beim Stehen in eine voluminöse Krystallmasse. Das gut mit Äther gewaschene Rohhydrazid, 1,84 g, war schon ganz erheblich in kaltem Alkohol löslich; es schied sich deshalb, beim Umkrystallisieren aus 40 g heißem Alkohol, nur 1 g in Form von voluminösen, sehr dünnen, durchsichtigen Blättchen, Schmelzp. 147°, ab. Gefunden $[\alpha]_D^{20} = +13{,}74°$, d. h. 0,4225 g Substanz und 10,0565 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1 dcm-Rohr = + 0,56°.

Die l-Idonsäurelactone. Das oben erwähnte rohe l-Idonsäurelactongemisch, 21,5 g, welches sich leicht in absolutem Alkohol löste und bei längerem Digerieren auf dem kochenden Wasserbade keine γ-Gulonsäurelactonkrystalle mehr abschied, nahm nun 40 g Brucin bis zur alkalischen Lösung auf; man erhielt dann, nach dreimaligem Ausziehen mit Benzol usw. 71 g Salze, welche, aus 20 ccm Wasser und 200 ccm Alkohol, 43 g rohes l-idonsaures Brucin gaben. Die Aufarbeitung der Mutterlauge, die noch ungefähr 16 g Salzgemisch enthielt, gab keine zweite Salzfraktion; ferner bestand die erste Krystallabscheidung, Schmelzp. 178—180°, $[\alpha]_D^{20} = -24{,}22°$, auch nicht aus reinem idonsauren Salz, denn das hieraus mittelst Ätzbaryts usw. erhaltene Lactongemisch, 10,3 g, (Acetonauszug), $[\alpha]_D^{20} = -54{,}6°$, schied bei längerem Stehenlassen mit wenig Alkohol nunmehr 1,1 g reines l-Gulonsäure-γ-lacton ab; der nun zurückgewonnene Sirup, 8,25 g, zeigte immer noch Spuren von Krystallen. Er wurde deshalb in Wasser gelöst, in zwei gleiche Portionen (a) und (b) geteilt, und hieraus dann das reine Chinin- bzw. Strychninsalz dargestellt.

l-Idonsaures Chinin. Die wäßrige Lösung (a) nahm 9 g

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 532 (1891); vgl. Fischer und Curtiss, ebenda **25**, 1025 (1892).

Digitized by Google

Chinin bis zur alkalischen Lösung auf und gab, nach dreimaligem Ausziehen mit Äther usw., 13,3 g feste Salze, welche sich rasch aus einer heißen Lösung von 25 ccm Alkohol in glänzenden gruppierten Nadeln, 7,7 g, Schmelzpunkt 158°, abschieden; das alkoholische Filtrat gab 3,0 g gummiartige Salze zurück, welche aus 6 ccm Alkohol nur eine kleine Menge Krystallnadeln lieferten. Man darf daher wohl annehmen, daß die erste Fraktion aus reinem l-idonsauren Chinin bestand. Gefunden $[\alpha]_D^{20} = -103{,}1°$, d. h. 0,8672 g Substanz und 20,8078 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1 dcm-Rohr $= -4{,}17°$.

Es liegt also ein schwach nach links drehendes Ion vor, was mit den Angaben von Fischer und Fay[1]) über das in kaltem Wasser leicht lösliche Cadmiumbromiddoppelsalz, $[\alpha]_D^{20} = -3{,}25°$, übereinstimmt.

l-Idonsaures Strychnin. Die wäßrige Lösung (b) nahm in 6 Stunden nur 5,85 g Strychnin auf; die Lösung der 9,7 g Rohsalze, in 2 ccm Wasser und 20 ccm Alkohol, gab zuerst langsam, aber schließlich in sehr großer Menge, 6,25 g Nadeln, die sich zwischen 120 und 125° zersetzten. Gefunden $[\alpha]_D^{20} = -26°$, d. h. 0,8450 g Salz und 20,2345 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1 dcm-Rohre $= -1{,}0°$

l-Idonsäurephenylhydrazid. Das aus 5 g reinem Strychninsalz erhaltene rohe, wohl l-Idonsäure-β,γ-lactongemisch, 1,6 g, $[\alpha]_D^{20} = -28{,}96°$ (vgl. oben), konnte bis jetzt unter keiner Bedingung krystallisiert erhalten werden; in üblicher Weise mit 2 ccm Alkohol und 1,6 ccm Phenylhydrazin homogen gemischt, wurde es sehr bald in eine feste Krystallmasse umgewandelt. Man erhielt nach zweistündigem Stehenlassen 1,83 g schneeweißes Rohhydrazid, Schmelzp. 100—110° nach dem Waschen mit kaltem Alkohol und Trocknen über H_2SO_4 im Vakuum.

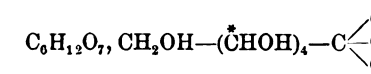
Die Substanz löst sich sehr leicht in kaltem Wasser und heißem Alkohol auf, scheidet sich aber aus letzterem Lösungsmittel beim Abkühlen bzw. Stehenlassen oder

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1977 (1895).

Digitized by Google

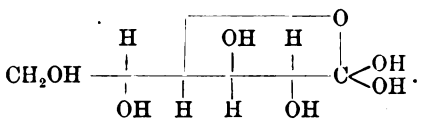
Impfen zunächst als ein zähes Öl ab, welches dann auch beim Kratzen nur sehr langsam fest wird. Das Hydrazid löst sich nur wenig in heißem Äthylacetat und kommt dann, aber sehr unvollständig, in voluminösen Flocken wieder heraus; da es sich ferner als sehr veränderlich zeigte, wurde nur noch das spezifische Drehungsvermögen des Rohproduktes als $-12{,}42^0$ bestimmt, d. h. 0,4900 g Substanz und 23,4839 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 2 dcm-Rohre $= -0{,}51^0$.

Die ortho-bis-d-Galaktonsäure,



$C_6H_{12}O_7$, $CH_2OH-(\overset{*}{C}HOH)_4-C(OH)_2OH$,

das d-Galaktonsäure-γ-lacton und dessen Hydrat,



Die d-Galaktonsäure gibt von allen bekannten Oxysäuren $C_nH_{2n}O_{n+1}$ die größte Anzahl von charakteristischen Derivaten, von denen aber gewöhnlich nur die Alkaloidsalze und das Phenylhydrazid zu Trennungszwecken geeignet sind. Das Calciumsalz[1]), $Ca(C_6H_{11}O_7)_2\,4H_2O$, krystallisiert sogar aus sehr viel Wasser in schweren meßbaren Krystallen fast vollständig wieder heraus; es verliert *nur* drei Moleküle des Krystallwassers über Schwefelsäure im Vakuum und gibt dann bei $p = 4{,}0$, $[\alpha]_D^{20} = +1{,}5^0$. Noch viel schwerer löslich, sowohl in kaltem als auch in heißem Wasser, aber nicht so schön krystallisiert, ist das Cadmiumsalz, $Cd(C_6H_{11}O_7)_2H_2O$ (nach dem Trocknen im Vakuum); dasselbe ist daher wohl, wie auch das Calciumsalz, als ein Derivat der ortho-bis-d-Galaktonsäure (s. u.) anzusehen.

Bei Gegenwart anderer, entsprechender Salze von Oxysäuren $(C_nH_{2n-1}O_{n+1})_2M''$ scheiden sich aber diese

[1]) Kiliani, Ber d. d. chem. Ges. **14**, 651 (1881); Schnelle und Tollens, diese Annalen **271**, 81 (1892).

Digitized by Google

Salze, selbst beim Impfen, oft entweder gar nicht oder jedenfalls immer nur sehr unvollständig aus Wasser aus. Sehr eigentümlich und interessant sind nun auch die Ergebnisse bei Freisetzung der d-Galaktonsäure, *unter verschiedenen Umständen*, aus den reinen Salzen. Es gelang erst nach langem Arbeiten hierüber vollkommene Klarheit zu gewinnen. Eine stark verdünnte, 50° heiße, wäßrige Lösung von d-galaktonsaurem Calcium[1]) wurde, unter Umschütteln, mit der berechneten Menge Oxalsäure versetzt, dann innerhalb 5 Minuten mit fließendem Wasser rasch abgekühlt und vom abgeschiedenen oxalsauren Kalk abfiltriert.

Das Wasser wurde möglichst rasch (Temperatur des umgebenden Bades nie über 50°) bei 20 mm Druck abdestilliert; noch lange bevor alles Wasser sich verflüchtigt hatte, begann eine sehr reichliche Abscheidung der schwer löslichen und prächtig krystallisierenden ortho-bis-d-Galaktonsäure. Der Rückstand wurde in höchstens 2 Tln. lauwarmen Wassers gelöst und dann mit 4 Tln. Alkohol versetzt, wobei sich die reine ortho-bis-d-Galaktonsäure

$$C_6H_{12}O_7, CH_2OH—(\overset{*}{C}HOH)_4—C(OH)_3,$$

in durchsichtigen, gruppierten Nadeln, Schmelzp. 140 bis 142°, $[\alpha]_D^{20} = -11{,}69°$, beinahe vollkommen ausscheidet. Ausbeute wenigstens 50 Proz. der theoretisch möglichen; das wäßrig alkoholische Filtrat enthält, nebst einer kleinen Menge Orthosäure, nur noch d-Galaktonsäure-γ-lacton und dessen Monohydrat (s. u.). Die neue Substanz, welche zweifellos schon auch Kiliani[2]),

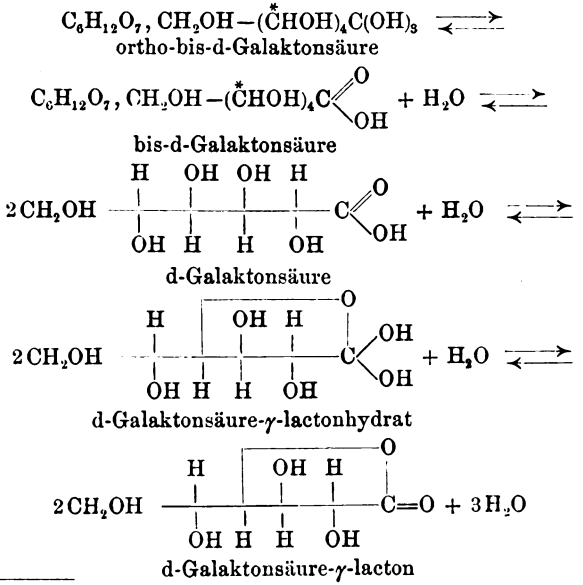
[1]) Genau dieselben Resultate erhält man bei der Behandlung des reinen Cadmiumsalzes in kalter wäßriger Suspension mit Schwefelwasserstoff usw. Die Ortho-bis-d-galaktonsäure ist sogar von mir zuerst beobachtet worden bei ihrer Freisetzung aus dem Bariumsalz bei 100°; hierbei ist es aber *wesentlich*, daß der Neutralpunkt mittelst Schwefelsäure *sehr schnell* erreicht wird, und daß dann *sofort* — d. h. vor dem Abfiltrieren vom $BaSO_4$ — mit Wasser abgekühlt wird.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 18, 1553 (1885).

Digitized by Google

Fischer und Ruff[1]) und möglicherweise auch Schnelle und Tollens[2]) in unreinem Zustand in den Händen hatten, ist eine Orthosäure, ganz analog der bis-Orthooxalsäure, $C(OH)_3\,C(OH)_3$, der Orthoameisensäure, $HC(OH)_3$, bzw. dem Chloralhydrat, $CCl_3CH(OH)_2$, usw. Sie ist aber nur in festem Zustand bimolekular und sehr beständig und verliert über Schwefelsäure im Vakuum keine Spur von Wasser. In wäßriger Lösung ist sie monomolekular und nimmt deshalb beim Titrieren *sofort* in der Kälte die berechnete Menge $^n/_{10}$-Alkalihydroxyd bis zu einem scharfen Endpunkt (Phenolphthalein) auf.

Versucht man durch Erhitzen in einem Destillierkolben bis zum Schmelzpunkt bei 20 mm Druck die Substanz in die freie bis- oder monomolekulare d-Galaktonsäure überzuführen, so findet zwar eine sehr rasche Wasserabspaltung statt, aber es entsteht *sofort* durch intramolekulare Addition aus primär gebildeter, bzw. schon dissoziiert vorhandener, monomolekularer d-Galaktonsäure,



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2146 (1900).

[2]) Diese Annalen **271**, 82—85 (1892).

Digitized by Google

zunächst das d-Galaktonsäure-γ-lactonhydrat[1]) (wasserhelle Prismen aus Essigäther, Schmelzp. 66°, $[\alpha]_D^{20°} = -70{,}1°$), und dann endlich d-Galaktonsäure-γ-lacton (Nadeln aus Alkohol oder Essigäther, Schmelzp. 108—111°, $[\alpha]_D^{20°} = -76{,}79°$). Genau dieselbe Umwandlung findet sogar bis zu 70 Proz. nach 3 Wochen langem Stehenlassen einer kalten, 4 prozentigen, wäßrigen Lösung der ortho-bis-d-Galaktonsäure statt; sie tritt selbstverständlich sehr viel schneller und auch zu einem höheren Grade innerhalb einer Stunde bei 100° ein.

Es stellt sich hiernach bei 20° ein Gleichgewicht ein, worin die drei Substanzen d-Galaktonsäure-γ-lactonhydrat, ganz vorherrschend, etwa 70 Proz., freie d-Galaktonsäure ungefähr 29 Proz., nebst geringen Mengen von d-Galaktonsäure-γ-lacton fortwährend ineinander übergehen; das spezifische Drehungsvermögen der Lösung liegt deshalb ungefähr bei $-53°$ (bei 100° liegt es höher, bei $-58°$). Entfernt man nun hieraus das Wasser durch Destillation bei 15 mm Druck (umgebendes Bad nur 50°), so kann gewöhnlich das zurückbleibende sirupartige Gemisch unter keinen Umständen zum Krystallisieren gebracht werden; man braucht aber nur längere Zeit in einem Destillierkolben bei 15 mm Druck auf 100° zu erhitzen, und es tritt *vollkommen* glatte Umwandlung in das feste d-Galaktonsäure-γ-lacton ein. Da dieses Lacton aber außerordentlich rasch Wasser, unter Hydratbildung (s. u.), aufnimmt, so ist es *wesentlich*, daß bei seiner Umkrystallisation die gegenwärtige Luft, sowie auch die angewandten Lösungsmittel, wasserfrei gehalten werden; hiernach sollten wäßrige Lösungen von d-Galaktonsäure-γ-lacton und von d-Galaktonsäure-γ-lactonhydrat nach ganz kurzem Stehen genau dasselbe optische Verhalten zeigen. Das trifft zu; man braucht das oben angegebene spezifische Drehungsvermögen für $C_6H_{10}O_6$ bzw. für $C_6H_{12}O_7$, d. h. $[\alpha]_D^{20°} = -76{,}97°$ bzw. $-70{,}1°$, in beiden

[1]) Vgl. Schnelle und Tollens, diese Annalen 271, 82—84 (1892).

Digitized by Google

Fällen nur auf $C_6H_{12}O_7$ (da in Wasser wohl nur spurenweise $C_6H_{10}O_6$ vorhanden sein kann) umzurechnen, und man erhält dieselbe Zahl, $[\alpha]_D^{20} = -70{,}1^0$. Die wäßrige Lösung des d-Galaktonsäure-γ-lactons bzw. Hydrats zeigt aber auch Multarotation und erreicht bei 20° bzw. 100° eine Grenze bei $[\alpha]_D^{20} = -53^0$ bzw. 58°, genau wie die ortho-bis-d-Galaktonsäure (vgl. oben).

Interessant sind schließlich noch folgende Versuche: Die reinen wasserhellen Krystalle, Schmelzp. 66°, des d-Galaktonsäurelactonhydrats verlieren, nach zweitägigem Stehenlassen über Schwefelsäure im Vakuum, genau die berechnete Menge Wasser unter *glatter* Bildung des bei 108—111° schmelzenden γ-Lactons. Letzteres nimmt in derselben Zeit, 2 Tagen, und im festen gepulverten Zustand, in einem geschlossenen Gefäß, die berechnete Menge nebenbei stehendes Wasser unter *glatter* Bildung des bei 66° schmelzenden Lactonhydrats auf.

Die eingehende Beschreibung aller dieser Verbindungen und die optischen Bestimmungen werden demnächst — im Zusammenhang mit den ebenfalls von mir entdeckten monomolekularen β- und γ-Lactonen der d-Mannonsäure und d-Gluconsäure (s. exper. Teil II) u. a. dgl. m. — in der Dissertation von Hrn. O. F. Hedenburg im Amer. chem. Journal erscheinen.

Ortho-bis-d-Galaktonsäure. 0,4247 g, in kaltem Wasser gelöst, verbrauchten sofort 20,2 ccm $^n/_{10}$-KOH bis zur Neutralisation (Phenolphthalein als Indicator), während sich 20,69 ccm $^n/_{10}$-KOH für $C_{12}H_{26}O_{15}$ berechnen.

0,3168 g gaben 0,4051 CO_2 und 0,1837 H_2O.
0,36375 g „ 0,4680 CO_2 „ 0,2143 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{26}O_{15}$	Gef.	
C	35,11	34,88	35,09
H	6,34	6,49	6,54

1,1506 g, in 24,84 g Wasser, gaben 0,442° Gefrierpunktserniedrigung, entspr. Molgew. 195, ber. für monomolekulare d-Galaktonsäure, $C_6H_{12}O_7$, 196.

Die Formel $C_{12}H_{26}O_{15}$ für die feste Substanz wird

Digitized by Google

noch schärfer als durch ihre Analyse durch das folgende Ergebnis festgestellt:

5,06 g, in einem Destillierkolben längere Zeit auf 145° unter 20 mm Druck erhitzt, gaben 0,620 g Wasser in der stark gekühlten Vorlage, ber. 0,6655 g. Der Rückstand bestand nun aus reinem d-Galaktonsäure-γ-lacton.

d-Galaktonsäure-γ-lacton, schon von Schnelle und Tollens a. a. O. analysiert.

0,5721 g, 10 Minuten lang bei 100° mit überschüssigem Alkali digeriert und mit $^n/_{10}$-Säure zurücktitriert, verbrauchten 32,01 ccm $^n/_{10}$-KOH, ber. für $C_6H_{10}O_6$ 32,14.

33 ccm einer siedenden, *absolut* alkoholischen Lösung von 0,5602 g gaben eine Siedepunktserhöhung von 0,137°, woraus sich das Molgew. 193, anstatt 178 berechnet, ergibt.[1])

d-Galaktonsäure-γ-laktonhydrat, schon von Schnelle und Tollens a. a. O. analysiert, aber ohne Konstitutionsformel als $C_6H_{12}O_7$ angegeben.

0,645 g verhielten sich in kalter, wäßriger Lösung ganz wie ein Lacton und nahmen nach 10 Minuten langem Digerieren bei 100° mit überschüssigem Alkali beim Zurücktitrieren mit $^n/_{10}$-Säure usw. 32,72 ccm $^n/_{10}$-KOH, anstatt 32,91 ccm für $C_6H_{12}O_7$ berechnet, auf.

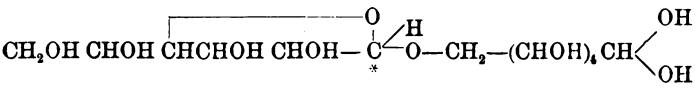
Betont sei hier nur noch, daß es mir, trotz eifrigen Suchens, nicht gelungen ist ein zweites, monomolekulares d-Galaktonsäure-β-lacton aufzufinden; dasselbe müßte sich selbstverständlich viel rascher als das entsprechende γ-Lacton bzw. Hydrat mit Wasser verändern: möglicherweise liegt dasselbe in dem von Ruff und Franz beschriebenen Lacton[2]) — Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 133 bis 135°, $[\alpha]_D^{20} = -77{,}65°$ und nach „einigen" Tagen $[\alpha]_D^{20} = -67{,}89°$ — vor. Da aber die gefundenen Zahlen usw., mit Ausnahme des Schmelzpunktes, welcher sehr wohl auf einen Druckfehler zurückzuführen ist, fast genau mit den Angaben (s. o.) über das γ-Lacton übereinstimmen, bin ich vorläufig der Ansicht, daß die beiden Produkte identisch sind.

[1]) Vgl. Mc. Coy, Amer. chem. Journ. **23**, 353 (1900).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 948 (1902).

Digitized by Google

Endlich verdient hier, in bezug auf die große Beständigkeit der festen ortho-bis-d-Galaktonsäure, noch besonders hervorgehoben zu werden, daß die *einzig wirklich rein* bekannte, krystallinische Modifikation der d-Maltose bzw. der d-Lactose — das Malzzucker- bzw. Milchzuckerhydrat, $C_{12}H_{22}O_{11}, H_2O$, *nur eine genau entsprechende* Aldehydhydratformel, d. h. γ-d-Glucosido-d-glucosehydrat bzw. γ-d-Galaktosido-d-glucosehydrat,



(s. u.), besitzen muß.

Diese Substanzen spalten ebenfalls keine Spur von Wasser über Schwefelsäure im Vakuum ab, zeigen aber trotzdem in wäßriger Lösung, genau wie die ortho-bis-d-Galaktonsäure, Multarotation, indem sie, d. h. die dissoziiert vorhandenen freien Aldehydmoleküle, unter intramolekularer Addition teilweise in die monomolekularen α-Lactone übergehen (siehe exper. Teil II).

d-Galaktonsaures Brucin. Das rohe, aus 5 g γ-Lacton und 11 g Brucin dargestellte Salz, 27,9 g, löste sich leicht in 50 ccm 95 prozentigem Sprit auf, und es schied sich rasch, beim Stehenlassen, eine große Menge durchsichtiger Nadeln ab, welche sich beim Umschütteln in schwere vierseitige Prismen, 12,83 g, Schmelzp. 141—143°, verwandelten: diese verloren, über Schwefelsäure im Vakuum, 5,8 Proz. Wasser ohne Schmelzpunktsveränderung und gaben dann $[\alpha]_D^{\circ} = -23{,}39°$, d. h. 0,9092 g Substanz und 21,9845 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 2 dm-Rohre $= -1{,}87°$. Das ursprüngliche, wäßrig-alkoholische Filtrat gab 4,7 g Salze zurück, welche, aus 2 ccm Wasser und 20 ccm Alkohol, noch 2,92 g ebenso reine, lufttrockne Krystalle lieferten.

Das *d-galaktonsaure Strychnin*[1]) eignet sich ganz besonders zu Trennungszwecken, obwohl niemals — wie

[1]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 1247 (1892).

Digitized by Google

überhaupt bei allen niedrig schmelzenden Strychninsalzen — eine glatte Salzbildung erreicht wird. 3 g γ-Lacton nahmen z. B., nach 10 Stunden, nur 4,3 g Alkaloid auf; beim Abdestillieren des Wassers unter 20 mm Druck schieden sich schon Krystalle ab, als noch viel Wasser vorhanden war. Das Rohsalz, 10,1 g, löste sich in 21 ccm heißem 95 prozentigem Sprit auf; und die noch warme Lösung wurde sehr bald vollkommen fest durch die Abscheidung von Krystallnadeln. Diese wogen 6,25 g, zersetzten sich zwischen 120—125° und gaben $[\alpha]_D^{20} = -18{,}25°$, d. h. 0,9997 g Substanz und 24,9726 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1 dm-Rohre $= -0{,}71°$.

Das rohe Cinchoninsalz, 7,15 g, aus 3 g γ-Lacton und *nur* 3,15 g Cinchonin, stellte einen in 15 ccm absolutem Alkohol leicht löslichen Sirup dar.

Ganz besonders schwer löslich und deshalb zu Trennungsversuchen speziell geeignet ist auch das bis jetzt unbekannte *Chinin-d-galaktonat*; es scheidet sich sogar aus einer heißen Lösung in 40 Tln. absoluten Alkohols in schweren, durchsichtigen, kugeligen Aggregaten, Schmelzp. 160°, bis zu 80 Proz. wieder ab. Gefunden $[\alpha]_D^{20} = -98{,}7°$, d. h. 0,9285 g Substanz und 21,9351 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1 dm-Rohre $= -4{,}05°$. Hiernach liegt in allen Fällen ein schwach nach rechtsdrehendes d-Galaktonsäure-Ion vor.

d-Galaktonsäurephenylhydrazid.[1]) Sehr wichtig und zu Trennungszwecken ganz besonders geeignet ist endlich noch das selbst in kochendem absolutem Alkohol kaum lösliche, bei 203° schmelzende Hydrazid, $[\alpha]_D^{20}$ $(p = 2{,}0) = +10{,}44°$. Es ist auch sehr schwer in kaltem Wasser löslich, kann aber, wie überhaupt alle Säurehydrazide, nicht mit Vorteil aus heißem Wasser umkrystallisiert werden, da hierbei immer Hydrolyse eintritt.

Die scharfe Trennung von d-Galaktonsäure und d-Talon-

---

[1]) Fischer u. Passmore, Ber. d. d. chem. Ges. 22, 2728 (1889). Anderson, Amer. chem. Journ. 42, 415 (1909).

Digitized by Google

säure ist ein sehr schwieriges Problem[1]), welches bis jetzt auf keine Weise gelöst werden konnte, weil die Brucin-, Strychnin- und Chininsalze sehr schwer zerlegbare Mischkrystalle miteinander bilden.

Die Trennung mittelst Phenylhydrazins nach Anderson[2]) ist ebenfalls sehr unsicher, erstens weil die Hydrazidabscheidung aus einem Gemisch in absolutem Alkohol mittelst Phenylhydrazins sehr unvollkommen eintritt, und zweitens weil die abgeschiedenen Hydrazidmischkrystalle ebenfalls oft nur sehr unvollständig beim Umkrystallisieren aus Wasser und Alkohol, bzw. beim Auskochen mit absolutem Alkohol, in die Komponenten gespalten werden können. Da aber das reine, in kaltem Wasser leicht lösliche d-Talonsäurehydrazid zwischen 160° und 162° schmilzt und $[\alpha]_D^{20} = -25{,}1°$ besitzt, kann man selbstverständlich durch Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens der Mischkrystalle sofort den Gehalt an den vorhandenen Komponenten ermitteln. Ich habe deshalb bis jetzt nur eine kleine Menge völlig reines d-Talonsäurephenylhydrazid in den Händen gehabt und durch Hydrolyse desselben usw. nur festgestellt, 1. daß verschiedene Präparate von rohem, wohl d-Talonsäure-β,γ-lactonsirup $[\alpha]_D^{20}$ zwischen $-15°$ und $-25°$ geben, 2. daß das d-Talonsäureion bedeutend stärker nach rechts dreht als das Galaktonsäureion, 3. daß das aus Sprit umkrystallisierte reine Brucin-d-talonat, glänzende Nadeln, Schmelzp. 95—100°, Krystallwasser enthält, und, nach dem Trocknen über H_2SO_4 im Vakuum, niemals über 132° schmilzt.[3])

[1]) Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 3623 (1891); **27**, 1527 (1894). Fischer u. Ruff, ebenda **33**, 2142 (1890).

[2]) Amer. chem. Journ. **42**, 414—418 (1909).

[3]) Vgl. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 2623 (1891) und Anderson, Amer. chem. Journ. **42**, 419 (1909). Eine ausführliche Untersuchung der reinen d-Talonsäurederivate, sowie die Bestimmung ihrer Konstanten ist hiernach sehr erforderlich; dies soll auch in der nächsten Zeit von mir, mit der Hilfe eines Mitarbeiters, ausgeführt werden.

Digitized by Google

C. *d-Galaktose und Fehlingsche Lösung.*

Eine vor 4 Jahren publizierte, sehr sorgfältig von Anderson unter meiner Leitung durchgeführte Untersuchung über die Produkte, welche bei der Einwirkung von verdünnter Natronlauge und Cuprihydroxyd auf d-Galaktose entstehen, hat zweifellos die Gegenwart von Kohlendioxyd, 1,4 Proz., Ameisensäure, 8,7 Proz., sehr viel Glykolsäure, dl-Glycerinsäure, nebst Spuren von Oxalsäure, l-Threonsäure, mit geringen Mengen d-Erythronsäure, viel d-Galaktonsäure, und weniger d-Talonsäure, festgestellt. Es wurde schon damals hervorgehoben[1]), daß wahrscheinlich die Bildung einer kleinen Menge α-Oxymethyl-d-lyxonsäure, d. h. *jetzt* d-Lyxonsäure bzw. von α-Oxymethyl-d-arabonsäure, d. h. d-Arabonsäure, bei den entsprechenden Versuchen von Nef mit d-Glucose usw. übersehen worden ist. Ferner war jetzt auch noch, im Falle der d-Galaktose, die *Abwesenheit* von l-Gulonsäure und l-Idonsäure durch das Experiment festzustellen. Ich habe deshalb die Versuche von Anderson wiederholt und dabei namentlich auch das spezifische Drehungsvermögen der verschiedenen Lactongemische bzw. der Alkaloidsalze bestimmt; solche Zahlen würden ja damals, wenn sie ermittelt worden wären, keine Bedeutung gehabt haben, weil die optischen Konstanten der verschiedenen Lactone und Alkaloidsalze größtenteils unbekannt waren.

Ferner war die von mir jetzt angewandte d-Galaktose absolut rein (Schmelzp. 162—164°, $[\alpha]_D^{20} = +80{,}4°$, Zuckertitration, im Vergleich mit d-Glucose, 92,5 Proz.), während die früher von mir[2]) und von Anderson angewandte d-Galaktose Spuren von Milchzucker und anderen Bisacchariden enthielt, d. h. sie schmolz zwischen 152—154°, gab $[\alpha]_D^{20} = +76{,}2°$ und nur 89,1 Proz. Zucker im Vergleich mit d-Glucose beim Titrieren mit Feh-

[1]) Amer. chem. Journ. **42**, 402—404 (1909).

[2]) Diese Annalen **376**, 52—89 (1910).

Digitized by Google

lingscher Lösung. Es waren daher nur 55 g d-Galaktose, anstatt 59 g, nötig um das aus 382,5 g Kupfervitriol mittelst 183,9 g Natriumhydroxyds usw. gefällte Cuprihydroxyd vollständig in rotes Cuprooxyd umzuwandeln. Die erste Aufarbeitung zweier solcher Portionen gab 119 g Ölgemisch (Spritauszug), welches, mittelst eines Liters heißen Essigäthers und durch darauffolgende Aufnahme des unlöslichen Teiles in wenig absolutem Alkohol, in 46 g in Essigäther lösliche Öle und in 47 g Zuckerharz enthaltende C_4-, C_5-, C_6-Lactone C, $[\alpha]_D^{20} = -14{,}4^0$, zerlegt wurde. Die erste Fraktion wurde dann, durch viermaliges Ausziehen mit je einem Liter heißen Äthers, in 33,35 g bewegliche, in Äther lösliche Öle A, $[\alpha]_D^{20} = -2{,}6^0$, und in 13,35 g Öle B, $[\alpha]_D^{20} = -7{,}5^0$, gespalten. 54 stündiges Eindampfen der wäßrigen Lösung von A, unter gelegentlichem Zusatz von Wasser, gab dann 23,6 g dickes Öl A′ zurück — jetzt wohl vollkommen frei von Glykolsäure (s. o.); da 4,72 g desselben, bei der üblichen Behandlung[1]) mit 5 Volumenteilen Jodwasserstoff (spez. Gew. 1,96), nur 1,75 g reine β-Jodpropionsäure, Schmelzp. 82° aus Ligroin, lieferten, konnten in der A′-Fraktion im ganzen nur 8 g dl-Glycerinsäure vorhanden gewesen sein.

Die C-Fraktion, 47 g, zeigte nun ein auffallend niedriges Drehungsvermögen, $[\alpha]_D^{20} = -14{,}4^0$ — was schon entschieden auf die Gegenwart des stark nach rechts drehenden d-Lyxonsäure-γ-lactons hindeutet: die übliche Behandlung von einem Zehntel der Fraktion C, 4,7 g, mit Phenylhydrazin und Alkohol gab nur 0,91 g unlösliches Hydrazid, Schmelzp. 180°, $[\alpha]_D^{20} = +9{,}38^0$, d. h. fast reines d-Galaktonsäurephenylhydrazid. Der Rest lieferte, mit 94 g Brucin usw., im ganzen drei Fraktionen niedrig schmelzende Salze, (a) 20,23 g (nach dem Trocknen über H_2SO_4 im Vakuum), Schmelzp. 125—136°, $[\alpha]_D^{20} = -23{,}4^0$; (b) 20,17 g, Schmelzp. 125—135°, $[\alpha]_D^{20} = -23{,}25^0$; und

[1]) Diese Annalen **357**, 263 (1907).

Digitized by Google

(c) 19,2, Schmelzp. 125—140°, $[\alpha]_D^{20} = -24{,}1°$. Diese gaben dann, einzeln mit Bariumhydroxyd usw., 5,45 g Lactongemisch (a), $[\alpha]_D^{20} = -40{,}4°$; 5,6 g Lactone (b), $[\alpha]_D^{20} = -19{,}91°$; 5,05 g Sirup (c), $[\alpha]_D^{20} = -14{,}85°$. Nur die erste dieser Fraktionen bestand größtenteils aus einem d-Talonsäure-d-Galaktonsäurelacton-Gemisch, denn sie gaben, beim Mischen mit dem gleichen Volumen Alkohol und Phenylhydrazin, 5,66 g Rohhydrazid (a), Schmelzp. 165—175°, $[\alpha]_D^{20} = -9{,}43°$; 1,90 g ähnliches Hydrazid (b) und nur 0,93 g Hydrazid (c). Es lag offenbar ein Gemisch von etwa 60 Proz. d-Talonsäure- und 40 Proz. d-Galaktonsäurephenylhydrazid vor; einmaliges Umkrystallisieren der vereinigten Hydrazide, 8,49 g, aus 40 ccm heißen Wassers lieferte 3,83 fast reines d-Galaktonsäurehydrazid, Schmelzp. 194°, in Form von glänzenden Blättchen.

Berücksichtigt man nun ferner, daß die Abscheidung des d-Talonsäurehydrazids immer nur sehr unvollkommen eintritt, so deutet dieser Vorversuch ganz entschieden darauf hin, daß d-Talonsäure in verhältnismäßig bedeutend größerer Menge als die d-Galaktonsäure vorhanden sein muß.

Der zweite Versuch mit 110 g d-Galaktose gab nun, in ganz ähnlicher Weise, 28,05 g in Äther lösliche Öle A, $[\alpha]_D^{20} = -2{,}7°$; 20,05 g Öle B, $[\alpha]_D^{20} = -6{,}28°$, und 48,5 g in Alkohol lösliche Öle C, $[\alpha]_D^{20} = -13{,}5°$. Letztere wurden in üblicher Weise durch zweimalige Acylierung usw. von Kochsalz und ziemlich viel Zuckerharz befreit; die zweifache Hydrolyse der in Äther löslichen acylierten Öle, zuerst mit 3 Tln. Wasser und dann mit Ätzbaryt, lieferte schließlich wieder 28,5 g C_4-, C_5-, C_6-Lactongemisch C, $[\alpha]_D^{20} = -13{,}3°$, zurück. Die A-Fraktion nahm nur 60 g Strychnin auf, und lieferte dann, beim Umkrystallisieren der erhaltenen Salze aus wenig Wasser, 5,58 g sekundäres, oxalsaures Strychnin, Schmelzpunkt 240—280°; dasselbe wurde mittelst Ätznatrons, essigsauren Kalks und Essigsäure in 0,91 g unlösliches

Digitized by Google

Calciumoxalat übergeführt. Die wasserlöslichen Salze gaben, durch Umkrystallisation aus Alkohol, 23,5 g Mischkrystalle, Schmelzp. 150—190°, woraus 3,25 g optisch-inaktives, bewegliches Säuregemisch zurückgewonnen wurde. Dasselbe bestand offenbar vorwiegend aus Glykolsäure mit wenig dl-Glycerinsäure, da die hieraus mit Alkohol gefällten und im Vakuum getrockneten Kalksalze nach einer Analyse 24,05 Proz. CaO enthielten.

Die alkohollöslichen Strychninsalze gaben wieder 16,15 g Lactongemisch A', $[\alpha]_D^{20} = -4{,}26°$, zurück, welches, mit Brucin usw., im ganzen 35,78 g hochschmelzende, zwischen 206—213°, Brucinsalze lieferte. Die in den alkoholischen Mutterlaugen noch vorhandenen Salze wurden, mittelst Ätzbaryts usw., in 7,3 g Sirup übergeführt, welcher durch 100 ccm heißen Essigäther in 3,8 g lösliche Öle, $[\alpha]_D^{20} = +3{,}94°$, und in 3,3 g unlöslichen Sirup, $[\alpha]_D^{20} = -2{,}12°$, weiter zerlegt wurde. Es muß also in der A-Fraktion ein nach rechts drehendes Lacton — wohl nur d-Lyxonsäure-γ-lacton, $[\alpha]_D^{20} = +81{,}46°$ — vorhanden sein! Die weitere Untersuchung der B- und C-Fraktionen, durch fraktioniertes Ausziehen mit Lösungsmitteln bzw. durch ähnliche Umkrystallisation der verschiedenen Alkaloidsalze, gab ein ganz analoges Resultat. Es ist mir aber bis jetzt auf keine Weise gelungen, aus diesen schwach nach rechts, $[\alpha]_D^{20}$ bis zu $+6°$, drehenden Lactongemischen ein bestimmtes Derivat der d-Lyxonsäure in reinem Zustand abzuscheiden, weil es nicht möglich war die hierin noch vorhandenen stark nach links drehenden Lactone der d-Galakton- und namentlich auch der d-Talonsäure zu beseitigen. Die Behandlung mit Phenylhydrazin usw. gab überhaupt selbst beim Impfen keine Hydrazidabscheidung aus Alkohol; die Überführung in die Brucin-, Strychnin- oder Chininsalze gab, beim Lösen in Alkohol usw., entweder keine Krystallabscheidung oder höchstens nur wertlose, nicht zerlegbare Mischkrystalle, aus denen, mittelst Ätzbaryts usw., Lactongemische mit nur ganz wenig Änderung im

Digitized by Google

Drehungsvermögen zurückgewonnen wurden. Fraktioniertes Ausziehen der Lactongemische mit Lösungsmitteln, Äther, Essigäther, gab jedesmal eine geringe aber ganz sichere Zerlegung, so daß man schließlich hierdurch — aber nur mit ganz außerordentlich großer Mühe und selbstverständlich auch nur bei Gegenwart von sehr viel mehr Material — weiter kommen könnte. Eine ganz ähnliche Erscheinung ist ja auch bei der kleinen Menge der nicht identifizierten C_3-, C_4-, C_5-Lactone aus d-Galaktose und Luft (s. o.), bzw. auch mit einem ganz ähnlichen C_3-, C_4-, C_5-, C_6-Lactongemisch aus d-Galaktose und Wasserstoffhyperoxyd (s. u., D), wo aber zunächst gerade umgekehrt die C_5-Lactone anstatt der C_6-Lactone vorherrschten, beobachtet worden, d. h. man kommt schließlich in allen Fällen zu Gleichgewichtsgemischen, mit denen, ohne weitere Zerlegung mit Lösungsmitteln, nichts zu machen ist. Die Untersuchung der nur schwach nach links drehenden B- und C-Fraktionen, sowohl mit Brucin als auch Strychnin oder Chinin, zeigte, daß man hieraus zunächst Mischkrystalle bekommt, in denen das d-galaktonsaure und d-talonsaure Salz vorherrscht und woraus es dann natürlich gelingt bei der weiteren Bearbeitung — aber oft nur mit der größten Mühe und niemals quantitativ — diese als bestimmte reine Derivate abzuscheiden. Da ich nun bei der möglichst sorgfältigen Untersuchung der Mischkrystalle, in denen die C_6-Säuren vorherrschten u. a. dgl. m., niemals die geringste Andeutung der Gegenwart von l-Gulonsäure und l-Idonsäure fand, habe ich hieraus den Schluß gezogen, daß diese Säuren überhaupt nicht vorhanden sind; es muß aber zugegeben werden, daß dies noch nicht mit der wünschenswerten Sicherheit festgestellt ist.

Die B-Fraktion, 20,05 g, $[\alpha]_D^{20} = -6{,}28^\circ$, nahm 67 g Brucin auf und gab 28,15 g wohl freies Brucin enthaltende C_5-, C_6-Mischkrystalle I, Schmelzp. 115—123°, $[\alpha]_D^{20} = -27{,}42^\circ$, und dann nur noch zwei kleinere Fraktionen, II, 9,25 g; III, 1,85 g, hochschmelzende, zwischen

Digitized by Google

204—208°, C_3-, C_4-Brucinsalze. Die Mischkrystalle I lieferten mittelst Ätzbaryts 6,5 g C_5-, C_6-Lactone, $[\alpha]_D^{20} = -20°$, welche nochmals mit 14,5 g Brucin usw. in 14,34 g Mischkrystalle, Schmelzp. 120—140°, $[\alpha]_D^{20} = -26{,}8°$, zurückgeführt wurden.

Die C-Fraktion, 28,5 g, $[\alpha]_D^{20} = -13{,}3°$, ebenso mit 63 g Brucin behandelt, gab zuerst 19,4 g C_5-, C_6-Mischkrystalle, Schmelzp. 125—145°, $[\alpha]_D^{20} = -24{,}7°$, und dann 8,39 g C_3-, C_4-Brucinsalze, Schmelzp. 205—210°.

Die nun vereinigten alkohollöslichen Brucinsalze (aus B und C) wurden mittelst Ätzalkalis in 27,15 g Lactongemisch umgewandelt, welches, durch 400 ccm heißen Essigäther, in 14,5 g bewegliche Öle, $[\alpha]_D^{20} = -3{,}8°$, und in 12 g unlöslichen Sirup, $[\alpha]_D^{20} = -10{,}4°$, zerlegt wurde; letzterer, durch nochmalige Acylierung usw. von Zuckerharz befreit, gab endlich wieder 9,1 g Sirup, $[\alpha]_D^{20} = -9°$, zurück. Die 14,5 g beweglichen Öle andererseits lieferten mit Brucin usw. noch 9,3 g C_3-, C_4-Brucinsalze, Schmelzp. 210—214°, und dann wieder 10 g Lactongemisch zurück, welches endlich mittelst heißen Äthers in 3,35 g lösliche Öle, $[\alpha]_D^{20} = +3{,}0°$, und in 7,25 g unlösliche Öle, $[\alpha]_D^{20} = -5{,}5°$, gespalten wurde.

Die vereinigten C_5-, C_6-Mischkrystalle aus der B- und und C-Fraktion — 14,34 g und 19,4 g — wurden mittelst Ätzbaryts in 9,4 g C_5-, C_6-Lactone (alkoholischer Auszug) übergeführt; diese wurden dann beim Digerieren mit $^1/_4$ Liter Essigäther in 3,95 g lösliche Öle, $[\alpha]_D^{20} = -20{,}64°$, und in 5,6 g unlösliche Öle, $[\alpha]_D^{20} = -37{,}14°$, zerlegt; sie gaben bei der üblichen Behandlung mit Phenylhydrazin und Alkohol 1,32 g bzw. 4,95 g rohes, bei 180° schmelzendes d-Galaktonsäurehydrazid; die Verseifung der vereinigten Portionen lieferte 3,9 g rohes d-Galaktonsäure-γ-lacton, $[\alpha]_D^{20} = -45°$. Die ebenfalls vereinigten, gummiartigen, alkohollöslichen Hydrazide gaben andererseits bei der Hydrolyse 4,6 g C_5-, C_6-Lactone, $[\alpha]_D^{20} = -8{,}7°$, welche deshalb mit den oben erwähnten — 3,3 g aus A und 9,1 g sowie 7,25 g aus B C, also im

Digitized by Google

ganzen 24,25 g — ähnlich nur schwach nach links drehenden Ölgemischen vereinigt wurden. Von diesen, sowie auch noch von den vereinigten, schwach nach rechts drehenden, ätherlöslichen Ölen — 3,8 g aus A und 3,35 g aus B C, d. h. im ganzen 7,15 g — soll später noch einmal die Rede sein.

Die hochschmelzenden C_3-, C_4-Brucinsalze. Die Gesamtmenge der rohen C_3-, C_4-Brucinsalze betrug 64,57 g; diese gaben aus 29 ccm Wasser und 250 ccm Alkohol 39,85 g C_3-, C_4-Salze I, Schmelzp. 212—215°, $[\alpha]_D^{20°} = -27{,}75°$. Auskochen der in Alkohol gelöst gebliebenen Salze mit absolutem Alkohol usw. lieferte noch 18,48 g C_3-, C_4-Salze II mit demselben Schmelzpunkt und $[\alpha]_D^{20°} = -28°$. Hierzu kamen dann später noch 6,3 g Salze, Schmelzp. 210—212°, $[\alpha]_D^{20°} = -29{,}3°$, und 5,02 g ähnlich schmelzende Salze mit $[\alpha]_D^{20°} = -29{,}88°$ — also im ganzen 69,65 g über 210° schmelzende C_3-, C_4-Brucinsalze. Das spezifische Drehungsvermögen derselben zeigt schon, daß hierin die dl-glycerinsauren und l-threonsauren Salze ganz vorwiegen; und da das hieraus freigesetzte Lactongemisch, 15,3 g, nur $[\alpha]_D^{20°} = -9{,}1°$, zeigte, bestand wenigstens zwei Drittel desselben aus dl-Glycerinsäure. Es nahm 41,54 g Strychnin auf, gab dann durch Umkrystallisation aus Alkohol bei Gegenwart von wenig Wasser 8,82 g zwischen 195—200° schmelzende, rohe, l-threonsaure Strychninkrystalle (a), $[\alpha]_D^{20°} = -27{,}03°$, und dann aus absolutem Alkohol 11,27 g niedrigschmelzende, zwischen 140° und 180°, Mischkrystalle (b). Die ersteren lieferten 2,0 g rohes l-Threonsäurelacton, $[\alpha]_D^{20°} = -25{,}4°$ die (b)-Salze dagegen ein Lactongemisch, 2,2 g, mit $[\alpha]_D^{20°}$ nur $= -7{,}5°$. Letzteres wurde deshalb, sowie auch noch das ursprüngliche alkoholische Filtrat von den (a)- und (b)-Salzen nochmals mit Strychnin digeriert, und so endlich durch weiteres Umkrystallisieren noch 8,24 g zwischen 140° und 200° schmelzende Strychninsalze (in drei Fraktionen, wovon eine, 2,18 g, $[\alpha]_D^{20°} = -22{,}86°$ gab) erhalten. Das hieraus gewonnene Lactongemisch, 1,95 g,

Digitized by Google

gab mit Phenylhydrazin usw. nur 0,78 g reines l-Threonsäurehydrazid, Schmelzp. 157°, während das rohe Lacton (a), 2 g, ebenso behandelt 2,74 g reine Substanz, Schmelzpunkt 157°, $[\alpha]_D^{20} = -29{,}2°$, lieferte. Die vereinigten, in Alkohol löslichen, gummiartigen Hydrazide andererseits gaben wieder 1,35 g Lactongemisch, $[\alpha]_D^{20} = -15{,}05°$, zurück, woraus mit Strychnin usw. zwei Salzfraktionen, 1,68 g bzw. 1,1 g, mit demselben Schmelzp. 150—160°, aber mit $[\alpha]_D^{20} = -23{,}06°$ bzw. $-26{,}5°$ gewonnen wurden. Hiernach kann sich offenbar nur eine ganz kleine Menge d-Erythronsäure[1]) bei der Oxydation von d-Galaktose mit Fehlingscher Lösung gebildet haben.

Die in Alkohol gelöst gebliebenen Strychninsalze gaben 9,8 g rohe dl-Glycerinsäure, $[\alpha]_D^{20} = -2{,}04°$, zurück; da hieraus mit 30 g Chinin usw. durch Umkrystallisation aus Wasser im ganzen in drei Fraktionen 13,85 g l-glycerinsaures Chinin, Schmelzp. 180°, gewonnen wurde, lag zweifellos vorwiegend dl-Glycerinsäure vor.

Die nicht identifizierten, schwach nach links, 24,25 g, *bzw. schwach nach rechts*, 7,15 g, *drehenden Lactone* wurden zunächst durch Ausziehen mit Äther, Essigäther, Acylierung und zweckmäßige Behandlung der einzelnen Fraktionen mit Alkaloiden von Glykolsäure (12,5 g rohes Strychnin-, bzw. 1,0 g reines, lufttrocknes Calciumsalz erhalten) und von C_3-, C_4-Säuren (9,3 g zwischen 210 bis 212° schmelzende Brucinsalze, $[\alpha]_D^{20} = -29{,}3°$, gewonnen) befreit.

Dabei wurden schließlich wieder 12,2 g leichter lösliche Öle I, $[\alpha]_D^{20} = +4°$, 5,4 g Öl II, $[\alpha]_D^{20} = -16{,}8°$, und Öl III, 5,7 g, $[\alpha]_D^{20} = -10{,}5°$, zurückgewonnen. Die weitere Untersuchung von Öl I gab (a) mittelst Brucins noch 5,02 g zwischen 210—212° schmelzende C_3-, C_4-Salze, $[\alpha]_D^{20} = -29{,}88°$, und darauf (b) mittelst 29 g Chinins usw. bei Umkrystallisation aus Alkohol, eventuell unter Zusatz von Äther, zunächst I 3,82 g dl-glycerin-

[1]) Vgl. Anderson, Amer. chem. Journ. 42, 429 (1909).

Digitized by Google

saures Chinin, Schmelzp. 160—180°, $[\alpha]_D^{20} = -119{,}9°$; dann 7,31 g bzw. 3,33 g Krystalle II und III, $[\alpha]_D^{20} = -115{,}6°$ bzw. $-113{,}66°$, woraus mit Ätzbaryt usw. 2,5 g optisch-inaktives Lactongemisch erhalten wurde; dasselbe bestand hiernach ebenfalls größtenteils aus dl-Glycerinsäure. Die Überführung der gummiartigen, in Alkohol-Äther noch gelöst gebliebenen Chininsalze in die Lactone gab 5,0 g Öl, mit $[\alpha]_D^{20} = +5{,}45°$, zurück.

Die linksdrehenden Öle II und III gaben bei der Behandlung mit 11,9 g bzw. 12,6 g Brucin usw. im ganzen 18,82 g Mischkrystalle, Schmelzpunkt der vier einzelnen Fraktionen zwischen 125—140°, mit $[\alpha]_D^{20}$ zwischen $-22{,}4°$ und $-24{,}1°$, woraus dann 5,75 g Lactongemisch, $[\alpha]_D^{20} = -22{,}6°$, erhalten wurden; die gummiartigen, alkohollöslichen Brucinsalze ihrerseits gaben 4,7 g Lactone, $[\alpha]_D^{20} = -4{,}3°$, zurück.

Die 5,75 g Öle nahmen 8,18 g Strychnin auf und lieferten dann durch Umkrystallisation aus 98 prozentigem Alkohol 4,35 g reines d-galaktonsaures Strychnin, $[\alpha]_D^{20} = -18{,}4°$, welches sich zwischen 100° und 120° zersetzte. Das Salz wurde zunächst als l-gulonsaures Strychnin — welches fast genau dieselben optischen und physikalischen Eigenschaften besitzt (s. o.) — angesehen, namentlich auch weil ich hieraus zufälligerweise bei der *schnellen* (s. o.) Behandlung mit Ätzbaryt usw. 0,51 g reine, in heißem absolutem Alkohol kaum lösliche (vgl. l-Gulonsäure-γ-lacton) ortho-bis-d-Galaktonsäure (s. o.), Schmelzp. 140—142°, nebst 0,85 g rohem, leicht löslichem d-Galaktonsäure-γ-lacton erhalten habe. Letzteres gab dann mit Phenylhydrazin und Alkohol 1,08 g reines d-Galaktonsäurehydrazid, Schmelzp. 203°, $[\alpha]_D^{20} = +10{,}76°$.

Die gummiartigen, in Alkohol löslichen Strychninsalze (d. h. das Filtrat von den 4,35 g reinen, d-galaktonsauren Salzes) wurden in 3,75 g Lactone, $[\alpha]_D^{20} = -10°$, zurückgeführt; da die 4,7 g Lactone, $[\alpha]_D^{20} = -4{,}3°$, ebenfalls, mit Strychnin usw., keine aus Alkohol sich abscheidenden Salze gaben, wurden die beiden Öle, jetzt im ganzen

Digitized by Google

nur 7,85 g, mit 18 g Chinin usw. behandelt. Die erste Krystallabscheidung aus Alkohol, 2,23 g, $[\alpha]_D^{20} = -99{,}53^0$, gab 0,75 g Lactone mit $[\alpha]_D^{20} = -25^0$, woraus mittelst Phenylhydrazins usw. 0,37 g fast reines d-Talonsäurehydrazid, Schmelzp. 155°, $[\alpha]_D^{20} = -25{,}36^0$, gewonnen wurde. Dann kam aus wenig Wasser eine kleine Fraktion, 0,53 g, l-glycerinsaures Chinin; die dritte Fraktion aus Alkohol und Äther, 3,8 g, Schmelzp. 150—160°, $[\alpha]_D^{20} = -102{,}5^0$, gab 1,2 g Lactone, $[\alpha]_D^{20} = -10^0$, woraus mittelst Phenylhydrazins usw. 0,4 g Hydrazid-Mischkrystalle, Schmelzp. 160—165°, $[\alpha]_D^{20} = -10{,}22^0$, gewonnen wurden.

Eine vierte Krystallfraktion, 7,6 g, lieferte mit Ätzbaryt usw. 2,0 g Öl, $[\alpha]_D^{20} = -9{,}37^0$, und dann ebenso aus den Mutterlaugen 2,7 g Öl, $[\alpha]_D^{20} = -2^0$. Es war aber jetzt in allen Fällen offenbar zu wenig Material für weitere Versuche vorhanden, obwohl es noch gelang die Gegenwart von d-Galaktonsäure in ersterem Öle und von C_3-, C_4-Säuren in letzterem Öle zweifellos festzustellen.

D. *d-Galaktose und Wasserstoffhyperoxyd.*

Da bei der Behandlung von d-Galaktose in ätzalkalischer Lösung mit 3 prozentigem Wasserstoffhyperoxyd das höchstens nur spurenweise vorhandene, durch Dissoziation verschiedener Olefindienole gebildete Oxymethylen, =CHOH, sich *vorzugsweise*, über 80 Proz., zu Ameisensäure oxydiert, so sind die gleichzeitig nebst Zuckerharz aus anderen Zuckern sich bildenden Oxysäuren $C_nH_{2n}O_{n+1}$ von Spoehr[1]) nur oberflächlich und mit viel zu wenig Ausgangsmaterial untersucht worden. Es wurde zuerst festgestellt, 1. daß kein wesentlicher Unterschied in der relativen Menge der gebildeten Oxydationsprodukte beim Gebrauch von viel stärkeren Peroxydlösungen eintritt; 2. daß die Oxydation von d-Galak-

[1]) Amer. chem. Journ. 43, 245—247 (1910).

Digitized by Google

tose am Anfang unter bedeutender Erwärmung stattfindet; 3. daß sich etwas mehr nichtflüchtige Oxysäuren bilden bei langsamem Zusatz von Ätzalkali.

Namentlich interessant ist die Tatsache, daß immer sehr viel Ameisensäure entsteht, selbst bei allmählichem Zusatz von ganz geringen Mengen Ätzalkali, zu einer Lösung irgend einer Pentose oder Hexose in 3 prozentigem Wasserstoffhyperoxyd[1]), d. h. unter Umständen, wo, *bei Abwesenheit des Oxydationsmittels, nur* die in der Einleitung II beschriebene Umwandlung eines Zuckers in die drei bzw. sechs Glieder einer bestimmten Pentose- bzw. Hexosereihe (s. auch exper. Teil III) stattfindet. Eine solche Lösung wird durch Säurebildung langsam, erst innerhalb 24 Stunden, neutral gegen Phenolphthalein, aber es gelingt *niemals*, z. B. durch täglichen bzw. noch langsameren Zusatz von $^1/_{20}$ Äquivalent Ätznatrons, die Oxydation auf die vorhandenen Zucker einer bestimmten Gruppe zu beschränken und so nur Oxysäuren $C_5H_{10}O_6$ bzw. $C_6H_{12}O_7$ der zugehörigen Reihe zu erhalten. Vielmehr entsteht *trotzdem* immer Ameisensäure in ganz vorwiegender Menge, wodurch *experimentell* bewiesen ist, daß Dissoziation bei den verschiedenen Olefindienolen, z. B.

$$CH_2OH(\overset{*}{C}HOH)_2COH{=}CHOH \rightleftarrows {=}CHOH + CH_2OH(\overset{*}{C}HOH)_2COH{=}$$

usw., in die Methylenenole von zwei niederen Aldosen vorliegt — d. h. ohne daß sich *tatsächlich* unter diesen Umständen Formaldehyd, Diose, Triosen usw. bilden.

Ein ganz ähnliches Resultat erhält man bei der Behandlung von Triosen, Tetrosen, Pentosen oder Hexosen bei Gegenwart von Spuren Ätzkalis mit Silberoxyd, d. h. es bilden sich nur Ameisensäure und Glykolsäure[2]) —

[1]) Ohne Ätzalkali findet keine Oxydation, bzw. nur eine äußerst langsame Oxydation, aber dann auch in ganz anderer Weise statt; vgl. Spoehr, Amer. chem. Journ. **43**, 248—254 (1910).

[2]) Diese Annalen **335**, 320 (1904); **357**, 287—293 (1910). Vgl. Kiliani, ebenda **205**, 181, 187, 191 (1878) und Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2415 (1883).

Digitized by Google

die Oxydationsprodukte von Oxymethylen und von Glykolaldehydmethylenenol. Der frühere Versuch einer meiner Schülerinnen — Frl. Denis[1]) —, wobei Acetol, $CH_3CO—CH_2OH$, mit Ätznatron und Silberoxyd in glatter Weise molekulare Mengen von Essigsäure und Ameisensäure liefert, *beweist*, daß *nur* die durch Dissoziation des Olefindienols, $CH_3COH=CHOH \rightleftarrows CH_3COH= + =CHOH$, vorhandenen Methylenenole von Form- und Acetaldehyd *wirklich* oxydiert werden; trotzdem kann sich offenbar bei der Einwirkung von Ätzalkalien allein auf Acetol vorwiegend nur Acetolharz[2]) nebst weniger Pentaerythroseharz[3]), aber keine Spur von Aldol, Crotonaldehyd oder Acetaldehydharz bilden[4])!

Nach alledem wurde schließlich die folgende Methode bei der Oxydation von großen Mengen d-Galaktose in ätzalkalischer Lösung mit Peroxyd benutzt. Eine mit Eiswasser gekühlte Lösung von 75 g d-Galaktose in 2 Liter käuflichem, Spuren Acetanilid enthaltenden, 3 prozentigen Wasserstoffhyperoxyd wurde langsam mit sechs Äquivalenten konz. Natronlauge (102 g 98 prozentiges Natriumhydroxyd in 285 ccm Wasser) versetzt, indem zunächst die alkalische Lösung in sechs annähernd gleiche Portionen geteilt wurde. Drei solche Portionen Alkali wurden am ersten Tage in Intervallen von $3^1/_2$ Stunden hinzugesetzt und dann am Morgen des

---

[1]) Amer. chem. Journ. **38**, 579—580 (1907).

[2]) Diese Annalen **337**, 278 (1905).

[3]) Vgl. Mc Leod und Denis, Amer. chem. Journ. **37**, 20—27 (1907); **38**, 561—569 (1907).

[4]) Diese *chemische* Methode zur Feststellung der Dissoziation ist von der größten Bedeutung und läßt sich überhaupt anwenden wo die gewöhnlichen physikalischen Methoden ganz wertlos sind; es ist klar, daß in ganz analoger Weise die Existenz von Methylendissoziation bei der Fumarsäure, Maleinsäure u. a. dgl. m. festzustellen ist. Meine Ansichten über den Mechanismus der gegenseitigen Umwandlung dieser beiden Säuren im ultravioletten Licht usw. können deshalb hierdurch einer *experimentellen* Prüfung unterzogen werden [vgl. diese Annalen **376**, 112 (1910)].

Digitized by Google

nächsten Tages eine vierte Portion. Eine 3 Stunden später gemachte Probe zeigte, daß sowohl Zucker wie auch Peroxyd nur noch in geringer Menge vorhanden waren. Es wurden deshalb noch 500 ccm 3prozentiges Wasserstoffhyperoxyd, dann das fünfte Äquivalent Alkali und schließlich, nach $3^1/_2$ Stunden, die letzte Portion Natronlauge nebst noch 200 ccm Peroxyd hinzugesetzt.

Der Zucker war am nächsten Morgen bis auf Spuren verschwunden, die Lösung wurde deshalb, nach Zusatz von noch 100 ccm Hyperoxyd, durch Destillation bei 20 mm Druck bis zu einem kleinen Volumen eingedampft, dann durch dreimaliges Ausziehen mit Äther von Anilin und Acetanilid befreit und schließlich mit einem Überschuß von Chlorwasserstoff versetzt und so endlich in gewöhnlicher Weise die nichtflüchtigen Oxysäuren $C_nH_{2n}O_{n+1}$ aus dem Salzrückstand durch Ausziehen mit Alkohol gewonnen.

Vier solche Oxydationsversuche mit je 75 g d-Galaktose wurden gleichzeitig ausgeführt; das tief braungefärbte Lactongemisch, 73 g, enthielt noch viel Kochsalz. Zweimaliges Ausziehen mit je einem Liter heißen Essigäthers gab 26,8 g lösliche, bewegliche, stark braungefärbte Öle, und dann mittelst Alkohols 14,5 g Kochsalz und 16,7 g sehr dunklen Sirup. Letzterer wurde durch die übliche Acylierung von einer erheblichen Menge Zuckerharz befreit; die Hydrolyse der in Äther löslichen acylierten Öle, zuerst mit 3 Tln. Wasser und dann mit Ätzbaryt, gab endlich 10,55 g C_6, C_6-Lactone C, $[\alpha]_D^{20} = +10{,}2^0$, zurück. Der Essigätherauszug, 26,8 g, wurde zunächst mit Knochenkohle entfärbt und dann durch viermaliges Ausziehen mit je einem Liter heißem Äther in 12,1 bewegliche, lösliche Öle A, $[\alpha]_D^{20} = +9{,}09^0$, und in 11,7 g C_5-, C_6-Lactone B, $[\alpha]_D^{20} = +21{,}4^0$, zerlegt.

Die weitere Untersuchung dieser Öle zeigte, daß hier wohl ebenfalls ein Gemisch von Glykolsäure neben Spuren von Oxalsäure, von dl-Glycerinsäure, l-Threon-

Digitized by Google

säure neben wenig d-Erythronsäure, d-Lyxonsäure und l-Xylonsäure, und von d-Galaktonsäure und d-Talonsäure vorlag. Es entstanden aber, im Gegensatz zu dem Experiment mit Luft (I, A), viel weniger C_5-Säuren, so daß hierin die Gegenwart von d-Galaktonsäure sich ohne Schwierigkeit nachweisen ließ. Andererseits herrschten hier immerhin noch — im Gegensatz zu dem Experiment mit Fehlingscher Lösung, I, C — die C_5-Säuren vor den C_6-Säuren etwas vor, weshalb es ohne Schwierigkeit gelang die reine d-Lyxonsäure in merklicher Menge zu isolieren.

Die A-, B-, und C-Fraktionen wurden aber in diesem Falle nicht so erschöpfend wie die entsprechenden Fraktionen aus alkalischer d-Galaktose und Luft bzw. Kupferhydroxyd durchgearbeitet; ich habe mich vielmehr begnügt mit der *wirklichen* Isolierung von Derivaten der Glykolsäure, l-Glycerinsäure, l-Threonsäure, d-Lyxonsäure und d-Galaktonsäure in reinem Zustand, wodurch aber auch die Bildung der anderen Säuren selbstverständlich wird.

l-Threonsäurehydrazid und l-glycerinsaures Chinin. Die Gesamtmenge der aus den oben erwähnten Fraktionen A, B und C erhaltenen Brucinsalze vom Schmelzpunkt zwischen 192° und 210° betrug 33,34 g; hieraus wurden 7,45 g optisch-inaktives Lactongemisch gewonnen, welches 17,42 g Strychnin aufnahm und woraus beim Umkrystallisieren aus Alkohol 7,47 g rohes l-threonsaures Strychnin, Schmelzp. 190—200°, $[\alpha]_D^{20} = -27{,}82°$, erhalten wurden. Die in Alkohol löslichen Strychninsalze wurden in 4,65 g Lactongemisch, $[\alpha]_D^{20} = +6{,}02°$, zurückverwandelt, enthielten also offenbar C_5-Säuren und gaben zuerst mit Chinin aus Wasser 3,02 g reines, l-glycerinsaures Chinin, Schmelzp. 180°, und später mit Brucin noch 5,17 g bei 222° schmelzendes, glycerinsaures Salz. Das aus den 7,47 g Rohsalz gewonnene l-Threonsäure-β,γ-lacton, 1,75 g, gab mit Phenylhydrazin usw. 1,63 g reines l-Threonsäurehydrazid, Schmelzp. 157°, $[\alpha]_D^{20} = -28{,}78°$, d. h.

Digitized by Google

0,4704 g Substanz und 11,3300 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1 dm-Rohre = — 1,16°.

d-Lyxonsäure- und d-Galaktonsäurephenylhydrazid. Die Gesamtmenge niedrig schmelzender, zwischen 95° und 140°, Brucin-Mischkrystalle betrug 49,29 g, woraus 12,75 g C_5-, C_6-Lactongemisch, $[\alpha]_D^{20} = +15{,}7°$, zurückgewonnen wurde; dasselbe nahm 20,4 g Strychnin auf und lieferte bei der ersten Krystallisation aus 95 prozentigem Alkohol 3,43 g reines d-galaktonsaures Strychnin, Zersetzungsumfang 100—120°, $[\alpha]_D^{20} = -17{,}47°$. Das hieraus erhaltene rohe γ-Lacton, 0,85 g, $[\alpha]_D^{20} = -47{,}6°$, lieferte mit Phenylhydrazin und Alkohol 1,04 g reines d-Galaktonsäurehydrazid, Schmelzp. 203°, $[\alpha]_D^{20} = +11{,}04°$, d. h. 0,3220 g Substanz und 15,5585 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 2 dm-Rohre = + 0,45°.

Obwohl die optischen Eigenschaften der aus den niedrig schmelzenden Alkaloid-Mischkrystallen, bzw. auch aus den gummiartigen löslichen Salzen erhaltenen Lactongemische auf die Gegenwart von reichlichen Mengen d-Lyxonsäurelactons hindeuteten, gelang es niemals weder mit Brucin, noch mit Chinin oder Strychnin — — bei darauffolgendem Impfen usw. — eine Abscheidung eines reinen d-lyxonsauren Salzes zu erhalten. Schließlich fand ich, daß eine Anzahl von Brucin-Mischkrystallen, im ganzen 13,5 g, vom Schmelzpunkt zwischen 110° und 170°, und $[\alpha]_D^{20}$ zwischen — 25,06° und — 26,7°, 3,7 g Lactongemisch, $[\alpha]_D^{20} = +27°$, gaben; dieses lieferte dann mit Phenylhydrazin und Alkohol 2,58 g Rohhydrazid, Schmelzp. 150—155°, und darauf beim Umkrystallisieren aus 125 ccm heißem absoluten Alkohol 1,68 g reines d-Lyxonsäurehydrazid, Schmelzp. 160°. $[\alpha]_D^{20} = -10{,}13°$. Die in den Mutterlaugen vorhandenen, gummiartigen Hydrazide wurden andererseits bei der Hydrolyse in 1,3 g Lactongemisch mit $[\alpha]_D^{20}$ nur = + 4,58° zurückgeführt, wodurch selbstverständlich die Umwandlung des erhaltenen krystallinischen Hydrazids in d-Lyxonsäure-γ-lacton überflüssig wurde.

Digitized by Google

E. *l-Xylose bzw. l-Arabinose und Wasserstoffhyperoxyd.*

Vorläufige Versuche mit einer durch Eiswasser gekühlten Lösung von 25 g l-Xylose bzw. l-Arabinose in 810 ccm 3 prozentigem, käuflichen Wasserstoffhyperoxyd, unter allmählichem Zusatz (in vier gleichen Teilen innerhalb 10 Stunden) von 4 Äquivalenten Ätznatron, und darauffolgendem weiteren Zusatz von noch 150 ccm Peroxyd haben nach 14 Stunden längerem Stehen usw. ergeben, daß hierbei 79,1 bzw. 80,94 Proz. des vorhandenen Zuckers als Oxymethylen zu Ameisensäure[1]) verbrannt wird.

l-Xylose. Die Gesamtmenge nicht flüchtiger Oxysäuren aus l-Xylose (alkoholischer Auszug) betrug 5,8 g, wovon sich 3,47 g, $[\alpha]_D^{20} = -3{,}17^0$, in 400 ccm Essigäther auflösten; der unlösliche Teil, mittelst wenig Alkohols von Kochsalz befreit, wog jetzt nur 0,7 g und zeigte $[\alpha]_D^{20} = +12{,}5^0$. Die Behandlung der ersten Fraktion mit Brucin usw. gab 7,52 g C_3-, C_4-Salze, Schmelzpunkt 200—211°, welche dann in 1,6 g Lactongemisch, $[\alpha]_D^{20} = -13^0$, zurückgeführt wurden. Da die zweite Fraktion mittelst Brucins nur ein in Alkohol lösliches Salzgemisch gab, wurde diese, sowie die entsprechenden Salze aus Fraktion I, vereinigt und in 1,35 g essigätherlösliche Lactone, $[\alpha]_D^{20} = +3{,}5^0$, und in 0,5 g schwerer lösliche Lactone, $[\alpha]_D^{20} = +20^0$, zurückverwandelt. Hiernach lag höchstwahrscheinlich ein Gemisch von d-Lyxon-, l-Xylon-, l-Threon-, d l-Glycerin- und Glykolsäure, nebst Spuren von d-Erythron- und Oxalsäure vor. Da sich aber voraussichtlich ein ganz ähnliches Gemisch, jedoch in relativ ganz bedeutend größerer Menge (vgl. I A und D), aus der sehr kostspieligen l-Xylose bei ihrer Oxydation in ätzalkalischer Lösung mit Luft erwarten läßt, so soll die eingehende Untersuchung des so erhaltenen Lactongemisches demnächst mit einem Mitarbeiter ausgeführt werden; namentlich interessant und wichtig ist noch

[1]) Vgl. Spoehr, Amer. chem. Journ. **43**, 234 (1910).

Digitized by Google

die Feststellung der relativen Mengen gebildeter d-Lyxon- und l-Xylonsäure (vgl. Einleitung II).

Die 25 g *l-Arabinose* gaben nun, in ganz ähnlicher Weise, 5,1 g harzigen alkoholischen Auszug, wovon sich 2,75 g, $[\alpha]_D^{20} = +11{,}82^0$, in 400 ccm Äthylacetat auflösten: die andere Fraktion, mit wenig Alkohol von Kochsalz befreit, wog 0,68 g und zeigte $[\alpha]_D^{20} = +15{,}5^0$.

Die Überführung in die Brucinsalze gab nur im ersten Falle 3,8 g hochschmelzende, zwischen 200 – 207°, C_3-, C_4-Salze, welche dann in 0,82 g Lactongemisch, $[\alpha]_D^{20} = +22^0$, zurückverwandelt wurden.

Die C_4-Lactone müssen nun in diesem Falle, im Gegensatz zu den analogen Versuchen mit l-Xylose, d-Galaktose und d-Glucose, aus den Antipoden, d. h. vorwiegend aus l-Erythronsäurelacton, $[\alpha]_D^{20} = +73^0$, nebst wenig d-Threonsäure-β,γ-lacton, $[\alpha]_D^{20} = +20$—30^0, bestehen. Es gelang mir deshalb bei der Behandlung der kleinen Fraktion, 0,82 g, mit Phenylhydrazin usw., neben 0,1 g l-Arabonsäurehydrazid[1]), Schmelzp. 210°, keine Spur von d-Threonsäurehydrazid, wohl aber, durch Lösen in wenig heißem Essigäther und Kratzen, 0,23 g rohes l-Erythronsäurehydrazid[2]), Schmelzp. 110 – 120°, zu erhalten; dasselbe gab dann, bei nochmaliger Krystallisation, 0,12 g fast reine Substanz, Schmelzp. 125—128°, $[\alpha]_D^{20} = -11{,}98^0$, d. h. 0,1153 g Hydrazid und 11,4252 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1 dcm-Rohr $= -0{,}12^0$.

Ferner konnte ich auch noch die Gegenwart von l-Glycerinsäure in dem zurückgewonnenen Lactongemisch (aus dem alkohollöslichen Brucinsalze) durch die Abscheidung des in kaltem Wasser schwer löslichen Chininsalzes zweifellos feststellen.

Namentlich interessant und wichtig, vgl. Einleit. II, ist noch die Feststellung der relativen Mengen gebildeten l-Arabonsäure-γ-lactons, $[\alpha]_D^{20} = -73^0$, und l-Ribonsäure-γ-lactons, $[\alpha]_D^{20} = -18^0$; das hierfür nötige Material

[1]) E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 2627 (1890).

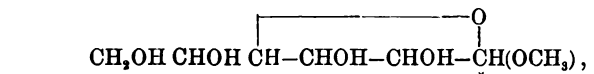
[2]) Ruff, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1369 (1901).

Digitized by Google

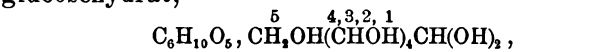
kann aber ohne ungeheure Kosten offenbar nur aus l-Arabinose bei ihrer Oxydation in ätzalkalischer Lösung mit Luft erhalten werden.

I. *d-Maltose bzw. d-Lactose und Wasserstoffhyperoxyd.*

Das Studium des Verhaltens des Malz- und Milchzuckers in ätzalkalischer Lösung gegen Wasserstoffhyperoxyd ist von der größten Bedeutung, da man hierdurch höchstwahrscheinlich ihre Konstitution feststellen kann. Da diese beiden Bisaccharide, sowohl durch Säuren als auch durch Ätzalkalien, nur sehr schwer hydrolisierbar sind, so können sie wohl nur als γ-Glucoside angesehen werden, d. h. sie enthalten, genau wie die entsprechenden γ-Methyl- bzw. γ-Äthylglucoside der einfachen Zuckerarten, z. B. γ-d l-Methyl-d-glucosid,



einen γ-Lactonring (siehe exper. Teil II). Das krystallisierte Malzzuckerhydrat bzw. Milchzuckerhydrat, $C_{12}H_{24}O_{12}$, ist hiernach als ein γ-d-Glucosido- bzw. γ-d-Galaktosido-d-glucosehydrat,



zu betrachten. Es ist deshalb in jedem Falle nur noch *experimentell* festzustellen, *welches* von den fünf denkbaren, an den Kohlenstoffatomen 1—5 gebundenen Hydroxylen *wirklich* an der Glucosidbildung Anteil nimmt. Man kommt nun sofort, auf zwei Wegen, zum Schlusse, daß die an die Kohlenstoffatome 1, 2 und 3 gebundenen Hydroxyle hierbei nicht beteiligt sein können.

1. Sowohl d-Maltose als auch d-Lactose gibt bei der Einwirkung von $1^1/_2$ Mol. Calciumhydroxyds bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr große Menge von α- und β-d-Isosaccharinsäure;[1]) da nun d-Fructose und d-Pseudo-

[1]) Kiliani, Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 631, 2514 (1885); **38**, 2668 (1905); vgl. auch diese Annalen **357**, 306 (1907) und **376**, 54—56 (1910).

Digitized by Google

fructose, bzw. d-Tagatose und l-Sorbose, hierbei *nur spurenweise* (und wohl auch *nur* unter intermediärer Bildung von dem Malz- und Milchzucker *analogen* bzw. damit *identischen* Bisacchariden, siehe Einleitung III und exper. Teil III) α- und β-d-Isosaccharin liefern, so muß offenbar zunächst aus d-Maltose bzw. d-Lactose, durch Enolisierung usw. (vgl. Einleitung II), die γ-d-Glucosido- bzw. γ-d-Galaktosido-d-fructose,

$$C_6H_{10}O_5, CH_2OH(CHOH)_3—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—CH_2OH,$$

entstehen, welche dann in γ-d-Glucosido- bzw. γ-d-Galaktosido-orthohexoson B (vgl. Einleitung IV)

$$C_6H_{10}O_5, CH_2OH\,CHOH—CH_2—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—CH_2OH$$

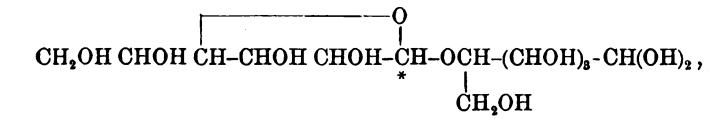
übergeht und woraus selbstverständlich, durch eine Benzilsäureumlagerung, γ-d-Glucosido- bzw. γ-d-Galaktosido-α- und β-isosaccharinsäure gebildet werden. Letztere geben dann endlich bei der Hydrolyse, nebst Zucker, α- und β-Isosaccharin. Hiernach kann also nur das am Kohlenstoffatome 4 oder 5 gebundene Hydroxyl an der Glucosidbildung bei Maltose bzw. Lactose teilnehmen.

2. Sind die unter 1. gezogenen Schlüsse richtig, so muß d-Maltose bzw. d-Lactose, ganz analog wie d-Glucose (siehe Einleitung II und exper. Teil III), bei der Behandlung mit $^1/_{20}$ Äquivalent Calciumhydroxyd bzw. besser mit $^1/_2$ Äquivalent Natriumcarbonat in ein Gemisch von sechs Bisacchariden der zugehörigen Reihe, d. h. in γ-d-Glucosido-bzw. γ-d-Galaktosido-d-mannose (1), -d-glucose (2), -d-fructose (3), -d-pseudofructose (4), -α- und -β-d-glutose (5) und (6), umgewandelt werden. Die bis jetzt mit Malz- und Milchzucker ausgeführten Versuche (exper. Teil III) deuten nun ganz entschieden auf die Bildung eines solchen Gemisches hin.

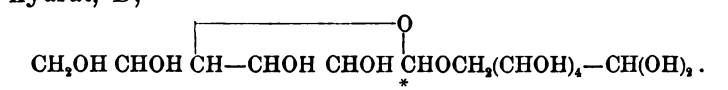
Hierdurch wird aber selbstverständlich die Konstitution des Malz- bzw. Milchzuckers einfach zu einer Wahl zwischen zwei möglichen Formeln, A und B, gebracht,

Digitized by Google

d. h. zwischen γ-d-Glucosido- bzw. γ-d-Galaktosido-4-d-glucosehydrat, A,

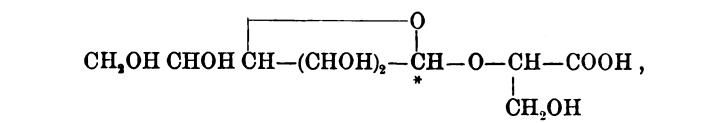


und γ-d-Glucosido- bzw. γ-d-Galaktosido-5-d-glucosehydrat, B,

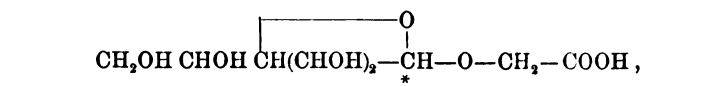


Nun ist ja durch die Versuche mit Pentosen und Hexosen und ätzalkalischem Wasserstoffhyperoxyd festgestellt, daß, durch stufenweise Abspaltung von Oxymethylen, 60—80 Proz. derselben zu Ameisensäure oxydiert werden.

Eine ähnlich ausgeführte Oxydation von Malz- bzw. Milchzucker muß deshalb Ameisensäure und — je nachdem die A- oder B-Formel richtig ist — γ-d-Glucosido- bzw. γ-d-Galaktosido-glycerinsäure A,



oder γ-d-Glucosido- bzw. d-Galaktosido-glykolsäure B,



als *Hauptprodukte* geben.

Selbstverständlich können hierbei auch noch, namentlich bei der Oxydation von Malz- bzw. Milchzucker in ätzalkalischer Lösung mit Luft, γ-Glucosido-hexon-, -penton- und -tetronsäuren entstehen, ähnlich der von Lewis bei der Einwirkung von Fehlingscher Lösung auf d-Maltose erhaltenen γ-d-Glucosido-d-mannonsäure.[1]) Solche Glucosidosäuren — man vergleiche auch die

[1]) Amer. chem. Journ. **42**, 303—396 (1907) und diese Annalen **357**, 231 (1907).

Digitized by Google

Lacto- bzw. Maltobionsäure u. a. dgl. m. — sind, im Gegensatz zu den einfachen Oxysäuren $C_nH_{2n}O_{n+1}$ aus konzentrierter wäßriger Lösung mit Alkohol fällbar; sie sind aber bis jetzt nur ganz flüchtig studiert worden. Ihre eingehende Untersuchung und die eventuelle Ausarbeitung von Trennungsmethoden, mittelst Alkaloiden, Phenylhydrazin usw., ist offenbar zur Lösung des vorliegenden Problems absolut erforderlich, und ebenfalls in der letzten Zeit in Angriff genommen worden. Hier soll deshalb nur noch eine möglichst knappe Beschreibung der ersten Vorversuche mit d-Lactose und d-Maltose gegeben werden.

a) *d-Maltose.* Eine Lösung von 75 g Malzzuckerhydrat (Schmelzp. 115—125°, $[\alpha]_D^{20^\circ} = +131{,}1^\circ$, Zuckertitration 58,46 Proz., im Vergleich mit d-Glucose) in 2 Liter dreiprozentigen Wasserstoffhyperoxyds wurde, in ganz ähnlicher Weise wie d-Galaktose (s. o., D), mit einer Lösung von 68 g 98 prozentigem Natriumhydroxyd in 150 ccm Wasser versetzt. Die Oxydation fand sogar noch schneller als bei der Galaktose statt; es wurden, am Ende der ersten 24 Stunden, 30,7 g 30 prozentige Peroxydlösung, und 10 Stunden später, d. h. gerade vor Zusatz der letzten Portion Natronlauge, noch ebensoviel des Oxydationsmittels hinzugesetzt. Aller Zucker war am nächsten Morgen verschwunden; überschüssiges Hyperoxyd, bzw. spurenweise vorhandenes Apilin und Acetanilid, wurden in gewohnter Weise, durch Konzentrieren bei 20 mm Druck bzw. Ausziehen mit Äther, entfernt. Die mit der berechneten Menge Chlorwasserstoff versetzte Lösung gab, beim Abdestillieren usw., viel Ameisensäure im Destillat und eine ganz erhebliche Menge nicht flüchtiger Glucosidosäuren (nebst Oxysäuren $C_nH_{2n}O_{n+1}$?), welche sehr schwer, durch Fällen aus konzentrierter wäßriger Lösung mit Alkohol usw., von Kochsalz zu trennen waren; es wurden aber endlich 33,35 g in absolutem Alkohol löslichen Sirups, $[\alpha]_D^{20^\circ} = +51{,}7^\circ$ bei $c = 6{,}67$, gewonnen, während der unlösliche Teil, 13,35 g, aus sehr

Digitized by Google

viel Kochsalz und einer schwer löslichen Glucosidosäure bestand.

b) *d-Lactose.* Da 75 g Milchzuckerhydrat (Schmelzpunkt 205—206°, $[\alpha]_D^{20} = +52{,}7^0$, Zuckertitration 71,68 Proz., im Vergleich mit d-Glucose), in 2 Liter dreiprozentigem Wasserstoffhyperoxyd aufgelöst, sich bei Zusatz von Natronlauge, wie oben bei a), sehr viel langsamer als Malzzucker, und auch ohne bemerkliche Erwärmung oxydierten, konnte hier die Kühlung mit Eiswasser ausgelassen werden; im übrigen wurde aber genau wie bei a) verfahren, nur wurde zur Vollendung der Reaktion die Lösung noch 24 Stunden länger stehen gelassen.

Das wäßrige Destillat enthielt viel Ameisensäure; die alkohollöslichen Galaktosidosäuren, 37 g, welche hier viel leichter von Chlornatrium getrennt werden konnten, gaben $[\alpha]_D^{20} = +12{,}64^0$ bei c = 7,4. Es ist selbstverständlich meine Absicht, die nach a) und b) gebildeten Glucosidosäuren, sowie auch noch das bei der Oxydation von Malz- bzw. Milchzucker in ätzalkalischer Lösung mit Luft bei 30—40° entstehende Säuregemisch in der nächsten Zeit eingehend zu untersuchen.

G. *Die Konstanten der d-Gluconsäure- und d-Mannonsäurederivate.*

Eine erschöpfende Untersuchung der Ester- bzw. Lactonbildung bei der d-Mannon- und d-Gluconsäure hat zu Resultaten geführt, die im nächsten Kapitel II mitgeteilt werden; hier sollen deshalb nur anhangsweise die Konstanten und Eigenschaften der verschiedenen, zu Trennungszwecken wichtigen Alkaloidsalze, bzw. der anderen für Identifizierungszwecke usw. wichtigen Derivate dieser beiden Säuren angeführt werden. Das in kochendem Alkohol kaum lösliche, bei 200° schmelzende *d-Gluconsäurephenylhydrazid*[1]) gibt, bei p = 2,0, $[\alpha_D^{20}] = +12^0$, während das noch höher schmelzende, 215°,

[1]) E. Fischer, Passmore, Ber. d. d. chem. Ges. 22, 2731 (1889).

Digitized by Google

d-Mannonsäurephenylhydrazid[1]) so schwer in kaltem Wasser löslich ist, daß eine Bestimmung seines Drehungsvermögens, selbst in einprozentiger wäßriger Lösung, unmöglich war. Das *Calcium-d-gluconat* scheidet sich nur bei Abwesenheit anderer Kalksalze ziemlich vollständig aus Wasser in voluminösen, wasserfreien Krystallen ab, welche oft mechanisch eingeschlossenes Wasser enthalten, und $[\alpha]_D^{20} = +10{,}5^0$ zeigen.[2]) Das *Calcium-d-mannonat* kommt aus $1^1/_2$ Teilen heißen Wassers größtenteils in durchsichtigen, flachen Nadeln wieder heraus; sie hielten, nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum, 2 Mol. Krystallwasser fest, und gaben $[\alpha]_D^{20} = -7{,}52^0$, d. h. 0,8726 g wasserfreies Salz, berechnet aus 0,9458 g $Ca(C_6H_{11}O_7)_2\,2H_2O$, und 22,8029 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 2 dcm-Rohr $= -0{,}56^0$. Das *Cinchonin-d-gluconat* scheidet sich aus 95 prozentigem Alkohol sehr vollständig, in durchsichtigen Tafeln, Schmelzp. 189°, ab; $[\alpha]_D^{20}$ gefunden $= +124{,}6^0$, d. h. 1,0909 g Substanz und 34,9865 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 2 dcm-Rohr $= +7{,}61^0$. Es gibt überhaupt nur noch zwei andere Oxysäuren $C_nH_{2n}O_{n+1}$, nämlich die d-Arabonsäure[3]) und die l-Xylonsäure (s. o.), welche mit Cinchonin ebenfalls hoch schmelzende, in kaltem Alkohol wenig lösliche Salze bilden; folglich ist dieses Salz als das zu Trennungszwecken weitaus geeignetste Derivat der d-Gluconsäure anzusehen. Hervorzuheben ist aber hier noch, daß das von mir aus einer ätzalkalischen Lösung von d-Glucose, d-Mannose bzw. d-Fructose mittelst Kupferhydroxyds usw. erhaltene d-gluconsaure Cinchonin[4]) zweifellos d-arabonsaures Cinchonin enthielt: ich habe damals irrtümlich angenommen, daß letzteres Salz einen in kaltem Alkohol leicht löslichen Sirup darstellen muß, weil das entsprechende l-arabon-

[1]) E. Fischer, Hirschberger, Ber. d. d. chem. Ges. 22, 3221 (1889).

[2]) Diese Annalen 357, 270 (1907).

[3]) Glattfeld, Amer. chem. Journ. 50, 145 (1913).

[4]) Diese Annalen 357, 268, 276, 281 (1907).

Digitized by Google

saure Salz wirklich diese Eigenschaften besaß.[1]) Nun finde ich beim Durchlesen meiner alten Notizen über die Einwirkung von Fehlingscher Lösung auf die genannten drei Zucker, daß es mir damals in jedem Falle – bei der Überführung von viel rohem Cinchoninsalz in die Calciumsalze — durch darauffolgende Umkrystallisation, mit Impfen usw., nur mit der größten Mühe gelang, genügend reines Calcium-d-gluconat für eine Analyse und optische Bestimmung zu erhalten. Ich halte es daher für unnötig (man vergleiche auch oben unter I, C, und Glattfelds Dissertation) meine früheren Versuche mit diesen drei Hexosen zu wiederholen, da jetzt wohl die Bildung von d-Arabonsäure, nebst Spuren von d-Ribonsäure, sowie von viel d-Erythron- und wenig l-Threonsäure selbstverständlich ist.

Das *Brucin-d-gluconat* scheidet sich ziemlich vollkommen aus 5 Teilen 95 prozentigem Alkohol, in Form von derben Krusten, Schmelzp. 120—125°, heraus; es verliert 5,68 Proz. Krystallwasser über H_2SO_4 im Vakuum, schmilzt dann zwischen 150° und 155° und gibt $[\alpha]_D^{20°} = -18{,}76°$ (Mittel von zwei exakten Bestimmungen).

Das Aussehen dieses Salzes, sowie auch der Schmelzpunkt, ändert sich in ganz auffallender Weise bei Gegenwart anderer Brucinsalze, da es überhaupt leicht Mischkrystalle, namentlich auch mit dem entsprechenden d-mannonsauren Salze, bildet.

Das Chinin-d-gluconat, aus 4,56 g γ-Lacton und 8,3 g Chinin dargestellt, scheidet sich aus einer heißen Lösung von 12 ccm Wasser in Nadeln ab, ist aber in kaltem Wasser viel zu leicht löslich, um ohne großen Verlust abfiltriert werden zu können; eine Lösung desselben in 22 ccm absolutem Alkohol gab langsam 7,97 g derbe, schwere, gruppierte Nadeln, Schmelzp. 140°, $[\alpha]_D^{20°} = -94{,}6°$, d. h. 0,8241 g Substanz und 19,8035 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1 dcm-Rohre = – 3,82°.

Strychnin-d-gluconat, aus 4,56 g γ-Lacton und 7,63 g

[1]) Diese Annalen **357**, 227 (1907).

Digitized by Google

Strychnin, schied sich langsam, aber sehr vollständig aus einer heißen Lösung von 3 ccm Wasser und 20 ccm Alkohol in derben, schweren, gruppierten Nadeln, 10,95 g, ab; diese verloren 4,3 Proz. Krystallwasser über H_2SO_4 im Vakuum, zersetzten sich dann zwischen 110 und 130° und gaben $[\alpha]_D^{20} = -14{,}38°$, d. h. 0,9373 g Substanz und 22,5570 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1 dcm-Rohre = − 0,58°.

Das Brucin-d-mannonat besitzt unter allen Derivaten dieser Säure weitaus die auffallendsten und für Trennungszwecke ganz besonders geeigneten Eigenschaften; es schmilzt sehr hoch, bei 212°, ist kaum löslich in kochendem Alkohol, krystallisiert sogar aus 5 Tln. heißen Wassers, aber besser noch bei Zusatz von 10—15 Tln. Alkohols, in sehr voluminösen, filzigen Nadeln fast vollständig wieder heraus; trotzdem bildet es mit anderen Brucinsalzen, und namentlich auch mit dem d-gluconsauren Salze, viel leichter lösliche, niedriger schmelzende Mischkrystalle, die durch Krystallisation aus Alkohol oft nur sehr unvollkommen in die Komponenten zerlegt werden können. Das spezifische Drehungsvermögen des reinen Salzes wurde als − 26,73° bestimmt, d. h. 0,9124 g Salz und 22,3512 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 2 dm-Rohre = − 2,12°. Das in kaltem Wasser leicht lösliche, bei 165° schmelzende *d-mannonsaure Chinin* kommt nur unvollständig aus einer heißen Lösung von $1^1/_2$ Tln. Alkohol in porösen weißen Nadeln heraus; gefunden $[\alpha]_D^{20} = -102°$, d. h. 1,3902 g Substanz und 33,2377 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1 dm-Rohre = − 4,14°.

Experimenteller Teil II.

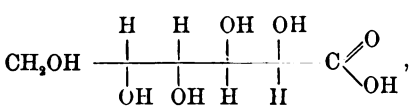
Über Äthyl-d-mannonat und -d-gluconat; über die monomolekularen β- und γ-Lactone der d-Mannon- und d-Gluconsäure und ihre Bedeutung für die Feststellung der Konstitution der einfachen Zuckerarten, der Bisaccharide und der β- und γ-, früher α- genannten Glucoside.

Da die Überführung der Oxysäuren $C_nH_{2n}O_{n+1}$, wo n = 4, 5 oder 6, in die entsprechenden γ-Lactone sehr

Digitized by Google

selten in glatter Weise gelang, wurde schon in der ersten Abhandlung über die Zuckerarten betont [1]), daß diese Erscheinung wohl auf der gleichzeitigen Bildung einer Reihe verschiedener, unter anderen auch polymolekularer Anhydride zurückzuführen sei. Beispielsweise erhielt ich [2]), sowie Lewis [3]), damals bei Versuchen zur Überführung des reinen d-mannonsauren Brucins in E. Fischers rohes (s. u.) γ-Mannonsäurelacton, Schmelzp. 149—153°, $[\alpha]_D^{20} = +54{,}8°$, zunächst immer unscharf schmelzende Präparate, deren spezifisches Drehungsvermögen zwischen $+40°$ und $+50°$ schwankte. Als ich dann später, von 1910—1912, bei der wiederholten Untersuchung der durch Oxydation eines Ketoaldose-Zuckergemisches der d-Glucosereihe (s. Einleitung II, und experim. Teil III) entstandenen Aldonsäuren, immer die Gegenwart von nur zwei Säuren — viel d-Glucon- und wenig d-Mannonsäure — feststellte, fand ich zu meinem Erstaunen, daß das reine d-mannonsaure Brucin bei der Umwandlung in die freie Säure usw. ebenfalls unscharf schmelzende Lactonmischkrystalle gab, deren spezifisches Drehungsvermögen jetzt aber zwischen $+60°$ und $+95°$ schwankte. Diese auffallend verschiedenen Resultate erklärten sich schließlich wie folgt. Lewis und ich hatten zuerst ein Gemisch von d-Mannonsäure-γ-lacton, Schmelzp. 151°, $[\alpha]_D^{20} = +51{,}8°$, und optisch-inaktivem Äthyl-d-mannonat, Schmelzp. 164°, in den Händen; während ich später Mischkrystalle von γ-Lacton mit mehr oder weniger d-Mannonsäure-β-lacton, Schmelzp. 156°, $[\alpha]_D^{20} = +111{,}1°$, erhielt.

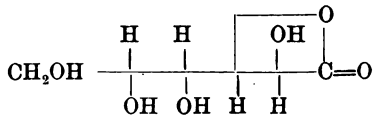
Die zunächst aus Salzen bei gewöhnlicher Temperatur freigesetzte freie d-Mannonsäure,



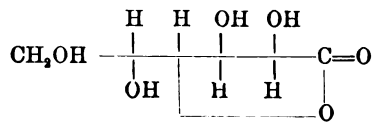
[1]) Diese Annalen **357**, 236, 268 (1907).
[2]) Diese Annalen **357**, 270 (1907).
[3]) Amer. chem. Journ. **43**, 306 (1910).

Digitized by Google

stellt einen in kaltem Alkohol leicht löslichen Sirup, $[\alpha]_D^{20} = -1{,}0°$, dar; sie geht nun bei 20° *unter allen Bedingungen* unter Wasserverlust fast nur in das *normale* β-Lacton,



über, welches seinerseits in auffallendem Gegensatz zu dem *anormalen* γ-Lacton (s. u.) in wäßriger Lösung bei 20° schon innerhalb 24 Stunden bis zu 75 Proz. wieder in die freie d-Mannonsäure übergeführt wird, d. h. es existiert in einer kalten, 4 prozentigen wäßrigen Lösung von freier d-Mannonsäure bzw. von d-Mannonsäure-β-lacton nach 24 Stunden langem Stehen Gleichgewicht bei $[\alpha]_D^{20} = +28°$. Die Lösung enthält deshalb am Ende dieser Zeit zunächst 75 Proz. freie d-Mannonsäure und nur 25 Proz. d-Mannonsäure-β-lacton; folglich erhält man dann bei möglichst schnellem Abdestillieren des Wassers bei 15 mm Druck und bei niederer Temperatur (umgebendes Bad nie über + 50°) schließlich fast nur festes d-Mannonsäure-β-lacton zurück. Erhitzt man aber die in Rede stehende wäßrige Lösung 4 Stunden lang auf dem kochenden Wasserbade, so ist $[\alpha]_D^{20}$ von + 28° bis auf ungefähr + 50° gestiegen; man erhält dann beim Abdampfen der Lösung in einer offenen Schale (bzw. auch durch Abdestillieren des Wassers bei vermindertem Druck) unscharf schmelzende Mischkrystalle, die *vorwiegend* aus d-Mannonsäure-γ-lacton,



bestehen, die aber noch bis zu 10 Proz. β-Lacton enthalten können; ein solches Präparat war offenbar E. Fischers γ-Lacton. Will man dagegen absolut reines d-Mannonsäure-γ-lacton (glänzende Prismen, Schmelz-

Digitized by Google

punkt 151°, $[\alpha]_D^{20°} = +51{,}8°$) darstellen, so ist es nur nötig, eine wäßrige Lösung von solchen Mischkrystallen — bzw. auch von freier d-Mannonsäure, d-Mannonsäure-β-lacton oder von Äthyl-d-mannonat — unter vorherigem Zusatz von Chlorwasserstoff ($^1/_{10}$ des Gewichts der angewandten Substanz) auf dem Wasserbade abzudampfen und dann den völlig fest gewordenen Rückstand, unter Umrühren bzw. Pulverisieren, weiter zu erhitzen, bis jede Spur von Salzsäure verschwunden ist. Der Schmelzpunkt des zurückbleibenden Pulvers ist schon ganz auffallend scharf, 150—152°, und es genügt daher einmaliges Umkrystallisieren aus 25 Tln. absoluten Alkohols, um ein völlig reines Präparat zu erhalten. Diese anormale γ-Lactonbildung bei der freien d-Mannonsäure, welche bei 20° nur äußerst langsam eintritt, nimmt also rasch mit der Erhöhung der Temperatur zu; und da bei 20° eine 4prozentige wäßrige Lösung des γ-Lactons selbst nach vielen Wochen völlig unverändert bleibt, so muß allmählich beim Stehenlassen einer ähnlichen Lösung von freier d-Mannonsäure, bzw. von d-Mannonsäure-β-lacton, eine *nicht umkehrbare Umwandlung* in das γ-Lacton stattfinden! Sie bedarf aber zu ihrer Vollendung bei 20° wenigstens 6 Monate Zeit; hierdurch wird es wohl ohne weiteres verständlich, weshalb es nicht möglich ist, weder durch schnelles Verdunsten über Schwefelsäure im Vakuum, noch durch rasches Abdestillieren bei 15 mm Druck, das Wasser aus einer in Gleichgewicht gekommenen Lösung von d-Mannonsäure oder d-Mannonsäure-β-lacton zu entfernen, ohne gleichzeitige Bildung von mehr oder weniger γ-Lacton.

Endlich ist auch noch zu berücksichtigen, daß d-Mannonsäure-β-lacton bei der einfachen Suspension in einprozentiger alkoholischer Salzsäure innerhalb 24 Stunden ganz glatt in Äthyl-d-mannonat (voluminöse Nadeln, Schmelzp. 164°, optisch inaktiv) übergeführt wird; dieselbe Umwandlung findet auch bei der Auflösung eines Gemisches von freier d-Mannonsäure und β-Lacton in

Digitized by Google

absolutem Alkohol, bzw. bei darauffolgendem Erhitzen oder Abdestillierung bei vermindertem Druck statt, obwohl nur äußerst langsam. Will man deshalb die Esterbildung *völlig* vermeiden, so ist es *wesentlich*, daß die freie d-Mannonsäure *vollständig* beseitigt ist, bevor das β-γ-Lactongemisch in Alkohol aufgelöst wird.

Diese Ergebnisse genügen nun, um die früheren von mir und Lewis erhaltenen Resultate aufzuklären; wir hatten zunächst bei der Lactonfreisetzung das Brucin-d-mannonat mit überschüssiger Ätzbarytlösung, bzw. auch mit Natriumhydroxyd, versetzt, und dann das im alkalischen Filtrate noch vorhandene Brucin in üblicher Weise durch dreimaliges Ausziehen mit Chloroform entfernt. Hierbei entsteht aber immer, durch Zersetzung des Chloroforms, Chlorbarium und deshalb schließlich Chlorwasserstoff usw. — was selbstverständlich später bei der Entfernung des Brucins, durch fünfmaliges Extrahieren mit Benzol[1]) usw, völlig vermieden worden ist; ich erhielt aber trotzdem in letzterem Falle bei der weiteren Bearbeitung des β,γ-Lactongemisches mit Alkohol usw. eine ganz geringe Menge Äthyl-d-mannonat, weil zuerst nicht genügend für die Abwesenheit freier d-Mannonsäure gesorgt wurde.

d-Mannonsäure-β-lacton. Es ist nach dem Mitgeteilten offenbar nur nötig, um eine sehr große Ausbeute dieses neuen monomolekularen d-Mannonsäure-β-lactons zu erhalten, eine wäßrige Lösung freigesetzter d-Mannonsäure möglichst rasch bei niedriger Temperatur von Wasser zu befreien. Eine solche Lösung erhält man am besten durch Zusatz der berechneten Menge Oxalsäure zu einer verdünnten, auf 50° erhitzten, wäßrigen Lösung von Calcium-d-mannonat; das sich abscheidende Calciumoxalat wird innerhalb 5 Minuten filtrierbar, man kühlt deshalb zuerst ab und verfährt weiter ebenso. Fast gleich gute Resultate werden beim Versetzen einer 90° heißen, stark

[1]) Vgl. diese Annalen **376**, 27 (1910) Fußnote.

Digitized by Google

verdünnten, ätzalkalischen Lösung von d-mannonsaurem Barium mit der berechneten Menge normaler Schwefelsäure erhalten, und ist es dann sehr wesentlich, daß der Neutralpunkt *möglichst schnell* erreicht wird und daß die Lösung, sobald filtrierbar, sofort abgekühlt und erst dann vom abgeschiedenen Bariumsulfat getrennt wird.

Die so erhaltene Lösung freier d-Mannonsäure wurde nun möglichst rasch, durch Destillation unter 15 mm Druck (Temperatur des umgebenden Bades nie über 50°), von Wasser befreit; das zuerst zurückbleibende ölige Gemisch von freier d-Mannonsäure und β- und γ-Lacton löst sich sehr leicht in 5—10 Tln. warmem absolutem Alkohol auf und kann dann eventuell von wenig unlöslichen Barium- bzw. Calciumsalzen abfiltriert werden, worauf der Alkohol ebenfalls, durch Destillation bei 15 bis 20 mm Druck, in ganz ähnlicher Weise beseitigt wird. Da aber hierbei Gefahr einer spurenweisen Esterbildung vorliegt, wurde bei späteren Operationen das Ausziehen mit Alkohol vermieden, und das zuerst erhaltene ölige Gemisch einfach längere Zeit, 3—5 Stunden, bei 15 mm Druck auf 50° und schließlich 3 Stunden weiter auf 90° erhitzt. Der so vollkommen fest gewordene Rückstand enthält jetzt höchstens nur noch Spuren freier d-Mannonsäure, welche beim kurzen Digerieren mit 3 Tln. absoluten Alkohols sich auflösen; das kalt abfiltrierte unlösliche β,γ-Lactongemisch sollte nun ungefähr zwischen 135—155° schmelzen und $[\alpha]_D^{20}$ bedeutend über $+85°$ zeigen. Denn ein ganz analog, aber lange nicht so sorgfältig betreffs Niederhaltung der Temperatur ausgeführter Versuch mit 47,1 g Calcium-d-mannonat und 12,74 g Oxalsäure hinterließ endlich im Destillierkolben 34,2 g festes Lactongemisch, welches, nach dem Digerieren mit 100 ccm Alkohol usw., 28,85 g β,γ-Lactone, Schmelzpunkt 130—155°, $[\alpha]_D^{20} = +85°$, lieferte. Eine kleine Portion dieses Gemisches, 3 g, wurde nun mit 100 ccm absolutem Alkohol unter Umschütteln erhitzt, bis nur

Digitized by Google

glänzende Oktaeder des reinen β-Lactons, 0,98 g, Schmelzpunkt 156°, ungelöst blieben; völliges Auflösen von weiteren 20,33 g des Gemisches in 900 ccm siedenden Alkohols gab dann, beim Impfen bzw. Stehenlassen, 7,0 g reines d-Mannonsäure-β-lacton, Schmelzp. 156°, in Form von glänzenden, stark lichtbrechenden, meßbaren, oktaederähnlichen Krystallen mit $[\alpha]_D^{20} = +111{,}1°$; d. h. 0,6015 g Substanz und 14,3735 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1 dm-Rohre 12 Minuten nach der Auflösung $= +4{,}51°$. Die optischen Eigenschaften der Lösung ändern sich rasch beim Stehenlassen; gefunden $[\alpha]$ nach $3\,^1/_2$ Stunden $= +3{,}20°$; nach 24 bzw. 48 Stunden $= +1{,}19°$ bzw. $+1{,}14°$ (d. h. zuletzt $[\alpha]_D^{20}$ nur $+28{,}08°$). Die Lösung enthält jetzt 75 Proz. freie d-Mannonsäure, $[\alpha]_D^{20} = -1{,}0°$ (s. u.), und nur 25 Proz. β-Lacton in völligem Gleichgewicht; es findet aber gleichzeitig auch eine langsame, innerhalb 3 Tagen kaum bemerkbare, nicht umkehrbare Umwandlung in γ-Lacton, $[\alpha]_D^{20} = +51{,}8°$, statt, so daß eine merkliche Steigung der Drehung $[\alpha]$ der Lösung $+1{,}14°$ erst sicher nach einer Woche zu beobachten ist, obwohl $[\alpha]$ schon nach 69 bzw. 93 Stunden bis auf $+1{,}23°$ gestiegen war.

Die 93 Stunden lang bei 20° verschlossen stehen gelassene Lösung wurde nun möglichst rasch über Schwefelsäure im Vakuum verdunstet, und das spezifische Drehungsvermögen des vollkommen fest gewordenen Rückstandes dann wieder zu $+90{,}5°$ (innerhalb 12 Minuten) bestimmt; es waren hiernach beinahe 70 Proz. des β-Lactons unverändert zurückgewonnen.

Herr Hedenburg, der unter meiner Leitung alle meine Versuche mit d-Galaktonsäure (s. o. I, B), d-Mannonsäure und d-Gluconsäure wiederholt und bestätigt hat, erhielt ferner noch in allen Fällen bei der Analyse, bei den Molekulargewichtsbestimmungen (Siedepunktsmethode, absoluter Alkohol) sowie auch noch beim Titrieren der verschiedenen Substanzen fast genau mit der Theorie übereinstimmende Zahlen:

Digitized by Google

d-Mannonsäure-β-lacton.

0,5051 g, 10 Minuten bei 100° mit überschüssigem Alkali digeriert, nahmen beim Zurücktitrieren mit $^n/_{10}$-Säure usw. 28,26 ccm $^n/_{10}$-KOH auf, ber. für $C_6H_{10}O_6$ 28,36 ccm.

0,2083 g gaben 0,3096 CO_2 und 0,1703 H_2O.

	Ber. für $C_6H_{10}O_6$	Gef.
C	40,45	40,53
H	5,66	5,76

33,3 ccm einer siedenden, *absolut* alkoholischen Lösung von 0,3552 g gaben eine Siedepunktserhöhung von 0,096°; Molgew. gef. 173,3, ber. für $C_6H_{10}O_6$ 178.[1])

d-Mannonsäure-γ-lacton schon wiederholt analysiert.

0,5786 g, 10 Minuten bei 100° mit überschüssigem Alkali digeriert, nahmen beim Zurücktitrieren mit $^n/_{10}$-Säure usw. 32,4 ccm $^n/_{10}$-KOH auf, ber. 32,49 ccm.

35,5 ccm einer siedenden, *absolut* alkoholischen Lösung von 0,5391 g gaben eine Siedepunktserhöhung von 0,119°, Molgew. gef. 199, ber. für $C_6H_{10}O_6$ 178.

d-Mannonsäureäthylester.

0,1728 g gaben 0,2709 CO_2 und 0,1115 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{16}O_7$	Gef.
C	42,83	42,74
H	7,20	7,24

26,2 ccm einer siedenden, *absolut* alkoholischen Lösung von 0,5083 g gaben eine Siedepunktserhöhung von 0,123°, Molgew. gef. 246, ber. für $C_8H_{16}O_7$ 224.

Hedenburg hat den Schmelzpunkt des reinen d-Mannonsäure-β-lactons bzw. sein spezifisches Drehungsvermögen etwas höher als ich, d. h. 162°, bzw. $[\alpha]_D^{20} = +111{,}85°$, gefunden; die Substanz bedarf ungefähr 100 Tle. siedenden Alkohols zur Lösung, und scheidet sich dann langsam beim Stehen in prächtigen Oktaedern größtenteils wieder ab. Beim Erhitzen einer kleinen Menge des β-Lactons in einem trocknen Destillierkolben bei 15 mm Druck bis zum Schmelzen trat eine fast vollkommen glatte Umwandlung in γ-Lacton ein; hierzu war nun zweifellos eine Spur von Wasser nötig, welches selbstverständlich bei den ge-

[1]) Vgl. Mc Coy, Amer. chem. Journ. 23, 353 (1900).

Digitized by Google

wöhnlichen Operationen im Laboratorium nicht zu vermeiden ist. Dieselbe Umwandlung in γ-Lacton unter intermediärer Bildung von optisch-inaktivem Äthyl-d-mannonat (s. u.) findet auch beim Erhitzen von β-Lacton mit 20 Tln. Alkohols im Einschmelzrohre bei 120° statt.

Die freie d-Mannonsäure konnte bis jetzt nur als ein in kaltem Alkohol leicht löslicher Sirup, $[\alpha]_D^{20} = -1{,}0°$, erhalten werden; sie verliert über Schwefelsäure im Vakuum schon bei 20° sehr rasch Wasser unter fast glatter Bildung von β-Lacton.

Eine frisch dargestellte, kalte, 4 prozentige wäßrige Lösung der d-Mannonsäure, bzw. auch des β-Lactons (s. o.), enthält nach 24 stündigem Stehen bei 20° nur noch 75 Proz. freie d-Mannonsäure, was sowohl durch Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens, $[\alpha]_D^{20} = +28°$, als auch durch Titrieren der Lösung mit $^n/_{10}$-Alkalihydroxyd (Phenolphthalein) festgestellt werden konnte; bei längerem Stehen bei 20° bzw. viel schneller, je höher die Temperatur, enthält aber eine solche Lösung immer mehr und mehr γ-Lacton. Das oben angegebene spezifische Drehungsvermögen, $[\alpha]_D^{20} = -1{,}0°$, der freien d-Mannonsäure konnte offenbar nach alledem nur auf folgende Weise ermittelt werden; ein Gemisch von 0,9939 g reinem d-Mannonsäure-γ-lacton, 6,78 ccm normalem Natriumhydroxyd und Wasser wurde zunächst 15 Minuten lang auf 100° erhitzt; das Gesamtgewicht der Lösung nach dem Abkühlen auf 20° betrug 20,280 g. Es wurden nun 6,78 ccm (= 6,78 g) normale Salzsäure unter Kühlung hinzugesetzt; gefunden $[\alpha]$ 4 Minuten später $= -0{,}04°$, woraus sich $[\alpha]_D^{20} = -1{,}0°$ berechnet. Die spezifische Drehung dieser Lösung änderte sich zunächst rasch bis auf + 28°, um dann scheinbar konstant in dieser Gegend zu bleiben; gefunden $[\alpha]$, 20 Minuten nach Zusatz des Chlorwasserstoffs, + 0,05°; nach $1^1/_2$ Stunden, + 0,35°; nach 17 Stunden, + 1,04°, d. h. $[\alpha]_D^{20} = +27{,}4°$; nach 21 Stunden + 1,13° und endlich nach 41 Stunden + 1,15°, woraus $[\alpha]_D^{20} = +30{,}5°$. Die Lösung wurde nun mög-

Digitized by Google

lichst rasch über Schwefelsäure im Vakuum verdunstet, der fest gewordene Rückstand dann durch Reiben, Pulverisieren usw. von freier gummiartiger d-Mannonsäure befreit. Das Gesamtgewicht betrug jetzt nur 1,3113 g, anstatt 1,3905 g berechnet; folglich wurde der Verlust 0,0792 g als 0,0262 g NaCl und 0,053 g Lacton angenommen. Das rückständige Gemisch von 0,9409 g β,γ-Lacton und 0,3704 g NaCl, in 20,1277 g frischem Wasser aufgelöst, gab $[\alpha]$ im 1 dm-Rohre 4 Minuten später $= + 4{,}17^0$, woraus sich $[\alpha] = + 92{,}4^0$ und folglich die Gegenwart von 70 Proz. β-Lacton berechnet; $[\alpha]$ fiel nun, nach 17 Stunden, auf $+ 1{,}57^0$ und schließlich nach 42 Stunden auf ein Minimum von $+ 1{,}48^0$ herunter, d. h. auf $[\alpha]_D^{20} = + 32{,}8^0$, wodurch ebenfalls die Gegenwart von über 20 Proz. γ-Lacton festgestellt wird.

Es konnte überhaupt bei der langdauernden Untersuchung der aus wäßriger d-Mannonsäure bzw. ihrem β-Lacton unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen unzähligen Mischkrystalle — deren Schmelzpunkt gewöhnlich zwischen 130^0 und 155^0 lag und deren $[\alpha]_D^{20}$ von $+ 57^0$ bis zu $+ 95^0$ schwankte — nur auf diese Weise absolut sicher festgestellt werden, daß immer nur Gemische von β- und γ-d-Mannonsäurelacton vorlagen; da aber die beiden Lactone nicht in jedem Verhältnis Mischkrystalle miteinander bilden, so gelang es selbstverständlich sehr oft, durch einfaches Auskochen mit wenig Alkohol das hierin viel leichter lösliche γ-Lacton zu beseitigen. Ferner schieden sich oft glänzende Oktaeder des β-Lactons neben den Prismen des γ-Lactons aus den alkoholischen Filtraten ab: ist aber der Schmelzpunkt eines anscheinend homogenen Krystalls unscharf, so ist man sofort sicher, daß Mischkrystalle vorliegen. Beispielsweise sank das spezifische Drehungsvermögen des oben erwähnten β,γ-Lactongemisches, 28,85 g, nach 44 stündigem Stehen bei 20^0 von $+ 85^0$ auf $+ 38{,}53^0$ herunter; die dann aus dieser Lösung durch möglichst rasches Verdunsten des Wassers über Schwefelsäure im

Digitized by Google

Vakuum zurückgewonnenen Krystalle schmolzen jetzt zwischen 125° und 140° und zeigten $[\alpha]_D^{20}$ nur $= + 79{,}3°$.

Das reine, scharf bei 151° schmelzende *γ-Mannonsäurelacton*, glänzende Prismen, $[\alpha]_D^{20} = + 51{,}8°$, verändert sich nicht im geringsten bei mehrtägigem Stehen in 4 prozentiger wäßriger Lösung bei 20°; erhitzte man nun aber eine solche Lösung 5 Stunden lang unter Rückfluß auf dem kochenden Wasserbade und entfernt dann das Wasser möglichst schnell über Schwefelsäure im Vakuum, so zeigten die unscharf zwischen 120° und 145° schmelzenden Krystalle $[\alpha]_D^{20}$ zunächst $= + 57{,}2°$ und nach 18 bzw. 64 Stunden $= + 49{,}6°$ bzw. 47,2°; es lag also offenbar γ-Lacton, mit ungefähr 9 Proz. β-Lacton verunreinigt, vor. Als ich nun zuerst bei der erschöpfenden Untersuchung solcher Krystallgemische immer eine ganz kleine Menge voluminöser, weißer Krystalle vom Schmelzpunkt 140—142° erhielt, deren $[\alpha]_D^{20}$ beim Stehenlassen konstant bei $+ 34°$ blieb, war ich selbstverständlich lange der Ansicht, daß noch ein drittes Lacton vorliegen müsse. Es zeigte sich aber schließlich, daß nur ein Gemisch von γ-Lacton mit optisch-inaktivem Äthyl-d-mannonat vorhanden war; Hr. Hedenburg hat sogar später solche Mischkrystalle mit $[\alpha]_D^{20} = + 24°$ erhalten. Wie schon oben erwähnt, konnten dieselben zuletzt völlig vermieden werden, denn sie entstehen nur äußerst langsam beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von β-Lacton bei Gegenwart freier d-Mannonsäure.

Das reine optisch-inaktive *Äthyl-d-mannonat* ist dann schließlich auch noch von Hedenburg entdeckt, analysiert und ausführlich untersucht worden. Es entsteht in völlig glatter Weise durch Übergießen der Krystalle des β-Lactons mit einprozentigem alkoholischem Chlorwasserstoff; die Substanz hat sich innerhalb 24 Stunden gänzlich in die voluminösen, weißen Nadeln des Esters umgewandelt. Man darf nicht erhitzen, da sich dann rasch d-Mannonsäure-γ-lacton bildet: die abfiltrierten Krystalle müssen deshalb auch mit besonderer Sorgfalt durch

Digitized by Google

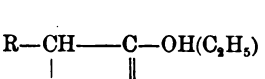
Alkohol frei von Chlorwasserstoff gewaschen werden. Sie können dann zur völligen Reinigung einmal aus 100 Tln. heißen Alkohols umkrystallisiert werden. Voluminöse Nadeln, Schmelzp. 164°, leicht löslich in kaltem Wasser, optisch-inaktiv, monomolekular. Eine 4prozentige wäßrige Lösung zeigte nach 36tägigem Stehenlassen bei 20° $[\alpha]_D^{20} = +28{,}65°$; es trat also offenbar Verseifung und Umwandlung zu freier d-Mannonsäure, β- und γ-Lacton ein.

Erhitzte man die Substanz in einem Destillierkolben bei 15 mm Druck bis zum Schmelzen, so fand eine rasche Abspaltung von Alkohol, unter Bildung von fast reinem d-Mannonsäure-γ-lacton, statt.

Über die Umwandlung der α-Oxysäuren RCHOHCOOH in die entsprechenden mono- bzw. poly-oxyacylierten Oxysäuren, sowie in die bimolekularen α-Lactone.

Die bei der weiteren Umwandlung freier d-Gluconsäure bzw. von Äthyl-d-gluconat erhaltenen Resultate (s. u.) setzen zu ihrem völligen Verständnis die Kenntnis des Verhaltens der α-Oxysäuren beim Erhitzen voraus. Merkwürdigerweise ist früher bei den polyatomigen Säuren $C_nH_{2n}O_{n+1}$, wo n = 3, 4, 5 oder 6, überhaupt niemals ernstlich die Möglichkeit einer α- oder β-Lactonbildung berücksichtigt worden, sondern es wurde immer einfach mit R. Fittig und E. Fischer angenommen, daß hier nur eine γ-Lactonisierung denkbar sei, wodurch, wie schon jetzt ersichtlich, ein Fehler begangen wurde, der dann auch seinen schädlichen Einfluß bei der Feststellung der Konstitution der einfachen Zuckerarten, der Bisaccharide, sowie auch der β- und γ-, früher α-genannten, Glucoside ausübte.

Es läßt sich nun zeigen, daß die α-Oxysäuren bzw. ihre Ester,



beim Erhitzen — sogar oft nur bis auf 90° — *zunächst*

Digitized by Google

wohl immer durch eine intramolekulare Addition und darauffolgende Abspaltung von Wasser bzw. Alkohol,

$$RCH\underset{O}{\diagdown\diagup}C^{OH}_{OH}(C_2H_5) \longrightarrow RCH\underset{O}{\diagdown\diagup}C{=}O + H_2O \text{ oder } HOC_2H_5,$$

in die monomolekularen α-Lactone übergehen müssen: solche Substanzen sind aber, in Gegensatz zu den längst bekannten, analogen Olefinoxyden, $RCH\underset{O}{\diagdown\diagup}CH_2$, *weil viel stärker dissoziiert*, nicht existenzfähig.[1]) Sie nehmen vielmehr *sofort*, d. h. in ihren aktiven, mit offenem Ringe vorhandenen Formen, $-O.CHR.\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$, unveränderte α-Oxysäure bzw. -Ester, $H-OCHR.COOH(C_2H_5)$, unter Addition

[1]) Es wird ebenfalls immer mehr und mehr klar, daß eine große Anzahl der bekannten Reaktionen der Fettsäuren, ihrer Salze, Ester, der Säurechloride u. a. dgl. m. auf eine intermediäre Bildung von Ketenen,

$$C_nH_{2n}\underset{H}{-}C\underset{OH(Cl)OC_2H_5}{=}O \rightleftarrows C_nH_{2n}{=}C{=}O + HOH \text{ oder } HCl \text{ oder } HOC_2H_5,$$

bzw. von Ketenaddationsprodukten,

$$C_nH_{2n}\underset{H}{-}C^{ONa}_{OC_2H_5}{}_{OC_2H_5} \rightleftarrows C_nH_{2n}{=}C^{ONa}_{OC_2H_5} + HOC_2H_5,$$

zurückzuführen sind, wodurch gleichzeitig auch die Annahme einer Tautomerie in dieser Gruppe überflüssig wird. Die Eigenschaften dieser in der letzten Zeit entdeckten und von Staudinger eingehend untersuchten Ketene [man vergleiche auch diejenigen des von Diels entdeckten Kohlensuboxyds, $OC{=}C{=}CO$] entsprachen deshalb durchaus meinen Erwartungen.

Namentlich interessant und auch selbstverständlich auf Grund meiner früheren Arbeiten ist der von Staudinger neulich beobachtete Zerfall der Ketene,

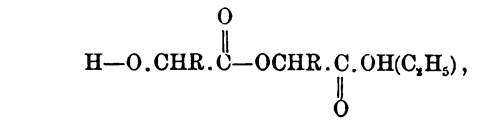
$$C_nH_{2n}{=}C{=}O \rightleftarrows C_nH_{2n}{=} + {=}CO,$$

in Alkylidene bzw. in die hieraus durch Umlagerung gebildeten Olefine und Kohlenoxyd.

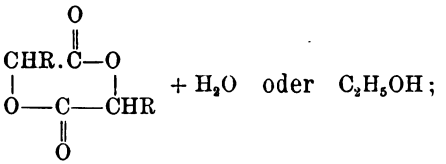
Schließlich möchte ich auch noch hier die Gelegenheit benutzen, darauf aufmerksam zu machen, daß die *primären* Oxy-

Digitized by Google

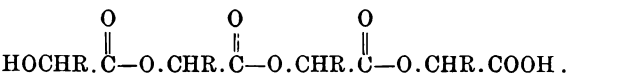
und *primärer* Bildung von Oxyacyl-α-oxysäure bzw. -Ester,



auf. Hieraus entstehen dann, *je nach den Umständen*, (a) nur bei höherer Temperatur (200°), durch intramolekulare Addition und darauffolgende Abspaltung von Wasser bzw. Alkohol, die bimolekularen α-Lactone,



(b) schon bei 100—110°, durch eine weitere Anlagerung der entstandenen Monooxyacyl-α-oxysäuren bzw. -Ester an fortwährend freiwerdendes, nascentes, monomolekulares α-Lacton, —O.CHR.C(=O)—, die Di-, Tri-, Tetra- und Penta-oxyacylierten α-Oxysäuren bzw. -Ester, wie z. B. die Tri-oxyacylierte Säure,



Die schönsten Untersuchungen in dieser Richtung in der letzten Zeit sind diejenigen von Jungfleisch und Godchot[1]) mit d-, l- und dl-Milchsäure, welche ich zum

---

dationsprodukte der halogenisierten Alkylidene, CHX:C bzw. X_2C:C [vgl. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 143 (1913)], d. h. die mono- bzw. di-halogenisierten Ketene, XHC=C:O bzw. X_2C=C:O, ebenfalls zu dieser Körperklasse angehören und sich deshalb wohl auch bald als solche isolieren lassen werden. Der spontane Zerfall des hieraus in allen Fällen durch weitere Oxydation *primär* gebildeten dimolekularen Kohlenoxyds, O=C:C=O, ist wohl ohne weiteres klar.

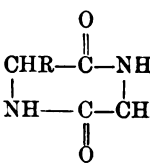
[1]) Comptes Rendus **139**, 56, 203 (1901); **140**, 502, 720 (1902) **141**, 111 (1903); **142**, 515, 637 (1904); **144**, 979 (1906). Schon seit längerer Zeit bin ich der Ansicht [vgl. diese Annalen **335**, 290

Digitized by Google

Teil bestätigt und erweitert habe. Erhitzt man eine von diesen drei Säuren in einem Destillierkolben bei 15 mm Druck 10 Stunden lang in einem auf 90° erwärmten Bade, unter gleichzeitigem lebhaftem Durchleiten von Luft mittelst einer Capillare, so entsteht hauptsächlich nur die entsprechende Monolactylmilchsäure; erhöht man aber bei der Ausführung dieser Operation die Temperatur nur bis auf 100—110°, so entstehen immer mehr und mehr Di-, Tri-, Tetra- und Penta-lactylmilchsäuren[1]), aber noch keine Spur von Lactid, d. h. von dem bimolekularen α-Lacton. Man erreicht dann eine partielle Trennung dieser fünf lactylierten Milchsäuren durch

(1904)], daß Antipoden in ungleichem Maßstabe dissoziiert sein können. Die Existenz von optisch-aktiven Substanzen in der Natur, wie z. B. d-Milchsäure, l-Äpfelsäure, d-Weinsäure, der Zuckerarten u. a. dgl. m., bedeutet deshalb nur, daß die zunächst ebenfalls durch Synthese gebildeten Antipoden bei Pflanzen und Tieren *nachträglich* und *in nicht umkehrbarer Weise* in die *beständigeren* Derivate übergeführt worden sind. Da nun gerade Jungfleisch und Godchot bei ihren Versuchen festgestellt haben, daß die l-Milchsäure viel empfindlicher gegen Ätzalkalien als die d-Milchsäure ist — eine Beobachtung, die ich aber leider bis jetzt nicht bestätigen konnte — so sollte die glatte Überführung der dl-Milchsäure in d-Milchsäure (Fleischmilchsäure) u. a. dgl. m. demnächst im Laboratorium verwirklicht werden können.

[1]) Die α-Aminosäuren bzw. -Ester gehen bekanntlich nach Theodor Curtius und E. Fischer, wohl unter intermediärer Bildung von *nascentem* α-Lactonimid, , mit der *größten Leichtigkeit* in die entsprechenden Polypeptide (d. h. Polyaminoacyl-α-aminosäuren bzw. -Ester), wie z. B.:

u. a. dgl. m., sowie auch in die Diketopiperazine, d. h. dimolekularen α-Lactonimide,  , über

Digitized by Google

fraktionierte Behandlung mit kaltem Wasser bzw. verdünntem Alkohol; während Mono- und Dilactylmilchsäure sich noch leicht in kaltem Wasser auflösen und hierin längere Zeit bei 20° unverändert bleiben, nimmt die Löslichkeit in Wasser beim weiteren Steigen der Anzahl vorhandener Lactylgruppen stark ab. Alle werden aber durch längeres Erhitzen mit Wasser auf 100°, bzw. schon innerhalb 10 Minuten beim Digerieren mit überschüssiger $^{n}/_{10}$-Natronlauge auf dem kochenden Wasserbade vollkommen glatt wieder in die entsprechende Milchsäure zurückgeführt. Man kann deshalb sofort, durch Titrieren in wäßriger bzw. wäßrig-alkoholischer Lösung mit $^{n}/_{10}$-Natriumhydroxyd, zuerst bei 20° und dann bei 100° die Anzahl der vorhandenen Lactylgruppen in einer Polylactylmilchsäure scharf bestimmen. Es gelang mir auf diese Weise die Gegenwart von Pentalactylmilchsäure in einem wasserunlöslichen Sirup festzustellen.[1]) Jungfleisch und Godchot haben nun gefunden, daß sich eine große Menge von d-, l- bzw. dl-Lactid und von d-, l- bzw. dl-Bilactylmilchsäure aus einer entsprechenden rohen Monolactylmilchsäure (s. o.) bilden bei ihrer *raschen* Destillation unter 15 mm Druck (Temperatur des umgebenden Bades 180—250°). Ferner erhielten sie auch viel dl-Lactid und dl-Monolactylmilchsäureester durch einfaches Erhitzen von Äthyl-dl-lactat im Einschmelzrohr bei 250°. Alle Resultate sind, nach dem Mitgeteilten, ohne weiteres verständlich; hervorzuheben ist vielleicht nur noch, daß die Lactidbildung unmöglich auf eine Polymerisation von nascentem monomolekularem α-Lactid zurückzuführen ist.

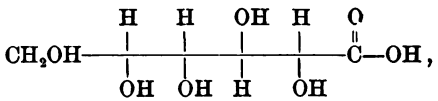
---

[1]) Es entsteht Acetylmonolactylmilchsäure bzw. ein Gemisch von Polylactylmilchsäuren bei der Behandlung freier α-Brompropionsäure in absolut ätherischer Lösung bei 20° mit trocknem Silberacetat bzw. Silberoxyd. Hierdurch wird die Richtigkeit meiner Interpretation der bei der Waldenschen Umkehrung stattfindenden Reaktionen [diese Annalen **335**, 243 (1904); **357**, 233 (1907) und Journ. amer. chem. Soc. **30**, 647 (1908)] zweifellos festgestellt.

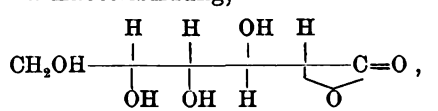
Digitized by Google

Über die Umwandlung von freier d-Gluconsäure in die isomeren Mono- bzw. Polyglucogluconsäurelactone, sowie in die monomolekularen β- und γ-d-Gluconsäurelactone.

Die aus reinem Calcium-d-gluconat mittelst wäßriger Oxalsäure zunächst freigemachte d-Gluconsäure[1]),



$[\alpha]_D^{20} = -1{,}7^0$, geht bei allen Temperaturen zwischen 20° und 100° in ein Gemisch von mono- bzw. polymolekularen Anhydriden über, mit deren Trennung ich mich ab und zu schon seit 9 Jahren beschäftigt habe[2]); ein ganz ähnliches Gemisch entsteht auch durch einfaches Erhitzen von geschmolzenem Äthyl-d-gluconat auf 70—80°. Es gelang mir aber in beiden Fällen bis jetzt hieraus nur die monomolekularen β- und γ-d-Gluconsäurelactone in reinem Zustand zu isolieren; ferner konnte aber auch die Gegenwart von isomeren, viel schwerer löslichen Glucogluconsäurelaktonen bzw. -Estern festgestellt werden, deren Untersuchung noch nicht beendet ist, aber fortgesetzt werden soll. Es muß also hier genau wie bei den α-Oxysäuren *und zwar oft in ganz erheblicher Menge* eine *primäre* α-Lactonbildung,



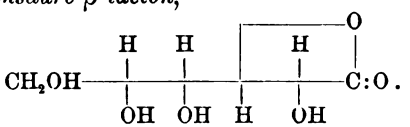
stattfinden, woraus dann selbstverständlich durch Aufnahme von freier d-Gluconsäure bzw. -Ester sich theoretisch zunächst fünf isomere Monoglucogluconsäuren bzw. -Ester bilden können. Hierdurch sowie auch durch die weitere Bildung von Polyglucogluconsäuren bzw. -Estern (bzw. von deren Lactonen) wird es wohl ohne weiteres verständlich, weshalb es mir bis jetzt nicht gelungen ist die einzelnen Derivate in krystallinischem Zustand zu

[1]) Schnelle und Tollens, diese Annalen 271, 78 (1892).
[2]) Diese Annalen 357, 268 (1907).

Digitized by Google

isolieren. Diese Glucogluconsäuren bzw. deren verschiedenen Lactone sind in kaltem Wasser leicht löslich und aus konz. Lösungen durch Zusatz von Alkohol als bewegliche Öle fällbar; sie sind wohl auch in Alkohol etwas löslich, wodurch selbstverständlich die völlige Abscheidung der monomolekularen β- und γ-d-Gluconsäurelactone bedeutend erschwert wird. Es konnte bis jetzt durch Titrieren dieser gefällten Sirupe mit $^n/_{10}$-Natriumhydroxyd festgestellt werden, daß ganz vorwiegend Monoglucogluconsäuren bzw. deren Lactone vorliegen; das spezifische Drehungsvermögen der Gemische bzw. einer einmal erhaltenen, festen, amorphen Substanz lag zwischen + 25° und + 35°. Dieselben werden im Gegensatz zu den Polylactylmilchsäuren weder durch Säuren noch durch Alkalien zu d-Gluconsäure aufgespalten.

d-Gluconsäure-β-lacton,



Dieses neue monomolekulare β-Lacton entsteht aus freier d-Gluconsäure bzw. aus Äthyl-d-gluconat (siehe unten und Dissertation von Hedenburg) in 20 bzw. 30 Proz. Ausbeute durch einfaches Erhitzen in einem Destillierkolben bei 15 mm Druck unter gleichzeitigem lebhaftem Durchleiten von Luft mittelst einer Capillare; Badtemperatur im ersten Falle 20 Stunden lang bei 50° und in dem anderen Falle ebensolang zwischen 70—80°; der zuerst geschmolzene Ester (s. u.) wird während dieser Operation bald durch die Abscheidung des schwer löslichen β-Lactons fest.

Die für ersteren Versuch nötige freie d-Gluconsäure wurde in folgender Weise erhalten; eine wäßrige Lösung von 60 g Calcium-d-gluconat wurde bei 50° mit der berechneten Menge, 16,8 g, Oxalsäure versetzt, innerhalb 5 Minuten auf 20° abgekühlt, filtriert und das Wasser dann möglichst rasch unter 15 mm Druck und bei sehr

Digitized by Google

niedriger Temperatur abdestilliert. Die rohe zurückbleibende d-Gluconsäure, 46,68 g, verliert nun ganz bedeutend schwerer Wasser unter Anhydridbildung als die entsprechende d-Mannonsäure; da sich aber immer mehr anormales γ-Lacton bildet, je höher die Temperatur, so ist es *wesentlich*, um eine große Ausbeute von normalem β-Lacton zu gewinnen, die freie d-Gluconsäure am Anfang wenigstens 20 Stunden lang unter Luftzutritt bei 15 mm Druck in einem auf 50° erwärmten Bade zu erhitzen, und darauf die Temperatur nur langsam, um 10° jede 5 Stunden, auf 90° steigen zu lassen. Am Ende ist es aber auch sehr wichtig, daß keine freie d-Gluconsäure mehr vorhanden ist; man erhitzt deshalb 5 weitere Stunden auf 95—100°. Eine Probe des zurückbleibenden Sirups sollte nun am Anfang in 4 prozentiger wäßriger Lösung ein spezifisches Drehungsvermögen von wenigstens + 55° zeigen, und dann nach 24 stündigem Stehenlassen bei 20° auf + 20° bis + 25° herunterfallen. Hierdurch wird zweifellos die Gegenwart von viel β-Lacton festgestellt; das reine β-Lacton zeigt $[\alpha]_D^{20} =$ + 61,7° 12 Minuten nach seiner Auflösung in kaltem Wasser; $[\alpha]_D^{20}$ fällt dann schon innerhalb $2^1/_2$ Stunden auf + 10°. Das γ-Lacton andererseits gibt anfangs $[\alpha]_D^{20} = + 67{,}82°$ und sinkt selbst nach 24 Stunden langem Stehen nur auf + 61,3°, d. h. es wird in Gegensatz zu dem entsprechenden d-Mannonsäure-γ-lacton sehr langsam von Wasser bei 20° angegriffen.

Ist nun die oben erwähnte Probe günstig ausgefallen, so wird der Rückstand mit 20 Tln. *absolutem* Alkohol unter tüchtigem Umschütteln digeriert, und die klare Lösung dann von mehr oder weniger entstandenen unlöslichen Glucogluconsäurelactonen dekantiert. Das stark eingeengte Filtrat liefert dann gewöhnlich beim Kratzen β-Lactonkrystalle, deren völlige Abscheidung aber wenigstens 6 Wochen langen Stehens bedarf. So gelang es mir aus 46,68 g roher d-Gluconsäure, wobei aber lange nicht so große Vorsicht betreffs Niederhaltung

Digitized by Google

der Temperatur, Dauer des Erhitzens usw., wie oben angegeben, verwandt wurde, 10,25 g rohes β-Lacton, Schmelzp. 145—150°, zu erhalten. Einmaliges Umkrystallisieren aus 600 ccm Alkohol gab 5,7 g reines d-Gluconsäure-β-lacton in Form von durchsichtigen, dünnen, gruppierten Nadeln, Schmelzp. 150—152°; es ist möglich, aber noch nicht mit absoluter Sicherheit festgestellt, daß die Substanz schon beim Umkrystallisieren aus heißem, absolutem Alkohol langsam in Äthyl-d-gluconat übergeführt wird. Die Analyse, Molekulargewichtsbestimmung, sowie das Titrieren mit $^n/_{10}$-Natriumhydroxyd, gaben alle (s. u.) scharf mit der Formel $C_6H_{10}O_6$ übereinstimmende Zahlen (Hedenburg). Die Substanz geht, wie schon erwähnt, in kalter, wäßriger Lösung außerordentlich rasch in die freie d-Gluconsäure über; sie kann aber dann in auffallendem Gegensatz zu dem entsprechenden d-Mannonsäure-β-lacton (s. o.) nicht größtenteils wieder unverändert zurückgewonnen werden, weder beim freiwilligen Verdunsten des Wassers über H_2SO_4 im Vakuum, noch durch schnelles Abdestillieren desselben bei 15 mm Druck. Es entsteht vielmehr wieder das oben erwähnte Gemisch von Glucogluconsäurelactonen, von β- und γ-Lacton, nebst mehr oder weniger freier d-Gluconsäure. Aus ganz ähnlichen Gründen ist es in dieser Reihe unmöglich die freie d-Gluconsäure bzw. das reine β-Lacton durch Abdampfen in wäßriger Lösung bei Gegenwart von Chlorwasserstoff (ein Zehntel des Gewichts der angewandten Substanz s. o.), auf dem kochenden Wasserbade in glatter Weise in das d-Gluconsäure-γ-lacton überzuführen.

Das spezifische Drehungsvermögen des d-Gluconsäure-β-lactons ist nun 12 Minuten nach seiner Auflösung in Wasser als + 61,7° festgestellt worden, d. h. 0,8010 g Substanz und 19,3220 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1 dm-Rohre = + 2,48°; $[\alpha]$ änderte sich sehr rasch beim Stehen bei 20°, wie aus den folgenden Zahlen ersichtlich wird. Gefunden $[\alpha]$ 13 Minuten nach der Auflösung + 2,46°;

Digitized by Google

nach 21 Minuten + 2,28°; nach 24 Minuten + 2,22°; nach $1^1/_2$ Stunden + 0,83°; nach $2^1/_2$ Stunden + 0,4°; nach $4^1/_2$ Stunden + 0,31°; nach 26 Stunden + 0,25°, d. h. *Minimum* bei $[\alpha]_D^{20°} = + 6{,}24°$; nach 46 Stunden + 0,32°; nach 70 Stunden + 0,39°; nach 114 Stunden + 0,40°. Hinzuzufügen ist noch folgendes: Eine wäßrige Lösung freier d-Gluconsäure kommt bei 20° nach Schnelle und Tollens[1]) nach 2—3 Wochen bei $[\alpha]_D^{20°} = + 10°$ bis + 12° in völliges Gleichgewicht, während nach Hedenburg eine wäßrige Lösung von freier d-Gluconsäure, von β- oder von γ-Lacton bei 100° mit $[\alpha]_D^{20°} = + 30°$ ins Gleichgewicht kommt.

Äthyl-d-gluconat. Um eine möglichst große Ausbeute an diesem bis jetzt unbekannten Ester der d-Gluconsäure zu gewinnen, ist es offenbar wichtig eine bei niedriger Temperatur frisch dargestellte wäßrige Lösung von d-Gluconsäure rasch durch Destillation bei 10—15 mm Druck von Wasser zu befreien, wobei namentlich auch die Temperatur des umgebenden Bades nie über 40° steigen darf und man mit der Destillation aufhört sobald Wassertropfen nur noch langsam hinüberkommen. 31,5 g eines so gewonnenen Rückstands wurden in einem Liter lauwarmem Alkohol aufgelöst und der Alkohol dann aus dem Filtrat langsam bei 20—35 mm Druck abdestilliert (Temperatur des umgebenden Bades 35°); dies sind nun gerade die Bedingungen, unter welchen die sich fortwährend bildenden monomolekularen α- und β-d-Gluconsäurelactone, d. h. bei Gegenwart freier d-Gluconsäure, Alkohol aufnehmen werden unter Bildung von Äthyl-d-gluconat; man vergleiche das oben beschriebene Verhalten des d-Mannonsäure-β-lactons gegen alkoholische Salzsäure bzw. Mannonsäure. Das sich bei der niedrigen Temperatur gleichzeitig, obwohl nur in geringer Menge, bildende d-Gluconsäure-γ-lacton bleibt dagegen, weil weniger dissoziiert, von dem Alkohol unangegriffen. Die

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 2625 (1890); vgl. Zeitschr. Ver. d. d. Zuckerindustrie **40**, 1022 (1900).

Digitized by Google

Lösung erstarrte deshalb bei dieser Operation, noch lange bevor aller Alkohol entfernt war, zu einem Brei von voluminösen klebrigen Nadeln des Esters; da dieselben sich nicht gut abfiltrieren ließen, wurde unter Zusatz von mehr Alkohol erhitzt bis wieder Lösung eintrat (das Volumen betrug ungefähr $^1/_4$ Liter). Am nächsten Morgen hatten sich 17,92 g flockige, lufttrockne, optisch-inaktive Nadeln des Äthyl-d-gluconats, Schmelzpunkt 50—60°, abgeschieden; diese lösten sich leicht in 100 ccm warmem Aceton und gaben dann schließlich bei nochmaliger Umkrystallisation aus Alkohol 13,33 g lufttrockne Krystalle, Schmelzp. 45—54°; sie verloren beim Trocknen über H_2SO_4 im Vakuum bis zu konstantem Gewicht (nach 5 Tagen) 2,0 g mechanisch eingeschlossenen bzw. Krystallalkohol, schmolzen jetzt zwischen 60° und 65° und gaben $[\alpha]_D^{\beta^\circ} = -0{,}997°$, d. h. 0,500 g Substanz und 12,0950 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1 dm-Rohre $= -0{,}04°$. Das spezifische Drehungsvermögen änderte sich beim Stehenlassen der Lösung offenbar durch Hydrolyse nach 21 Stunden zu $+2{,}0°$ und nach 11 Tagen zu $+10{,}85°$. Die Analyse, Molekulargewichtsbestimmung, sowie die Titration mit $^n/_{10}$-Natriumhydroxyd gaben (s. u.) sehr gut mit der Theorie übereinstimmende Zahlen (Hedenburg). Obwohl der Ester im festen Zustand wochenlang unverändert bleibt, tritt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt auf 70—80° bei 15 mm Druck unter lebhafter Abspaltung von Alkohol die schon oben erwähnte Umwandlung in β- und γ-Gluconsäurelactonen und Glucogluconsäureester usw. ein.

Interessant ist ferner noch die Tatsache, daß die weitere Aufarbeitung der Mutterlaugen von der ersten Fraktion, 17,95 g, Äthyl-d-gluconat noch 9,2 g lufttrocknen krystallisierten Ester, Schmelzp. 50—60°, neben 4,65 g rohem γ-Gluconsäurelacton, Schmelzp. 100—130°, lieferte. Da ich anfangs nur 31,5 g rohe d-Gluconsäure in den Händen hatte, so ist hier zum ersten Male eine fast völlige Umwandlung derselben in zwei ganz be-

Digitized by Google

stimmte krystallinische Derivate erreicht worden. Die Gegenwart des niedrigschmelzenden Äthyl-d-gluconats in einem Gemische von β- und γ-Gluconsäurelacton verhindert selbstverständlich auch ganz erheblich deren vollkommene Abscheidung aus Alkohol; ferner ist namentlich auch noch beim Arbeiten mit Äthyl-d-gluconat zu berücksichtigen, daß es in alkoholischen Lösungen längere Zeit in übergesättigtem Zustand gelöst bleibt; solche Lösungen erstarren deshalb oft plötzlich beim Impfen bzw. Konzentrieren zu einer gelatinösen Masse von Krystallnadeln.

Das anormale d-Gluconsäure-γ-lacton hat schon Fischer[1]) in fast absolut reinem Zustande, Schmelzpunkt 130—135°, $[\alpha]_D^{\frac{1}{2}0} = + 68{,}2°$, in den Händen gehabt; da er es durch zweimaliges Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser reinigte, war es offenbar völlig frei von β-Lacton. Das von Schnelle und Tollens[2]) erhaltene Lacton, Schmelzp. 130—135°, $[\alpha]_D^{\frac{1}{2}0} = + 61{,}59°$, enthielt dagegen sicher eine kleine Menge β-Lacton, da sich nach ihren Angaben $[\alpha]_D^{\frac{1}{2}0}$ anfangs in wäßriger Lösung bei 20° rasch änderte.

Nach dem Mitgeteilten ist nun bei niedriger Temperatur das normale monomolekulare Anhydrid der d-Gluconsäure, ganz analog wie bei der d-Mannonsäure, das β-Lacton; bei höherer Temperatur ist dagegen die γ-Lactonisierung bevorzugt. Da sich aber in dieser Reihe beide Lactone schon mit kaltem Wasser verändern und ferner dann auch polymolekulare Anhydridbildung stattfinden kann, so ist eine glatte Überführung in das γ-Lacton, wie es z. B. in der d-Mannonsäurereihe erreicht wurde, hier unmöglich.

Weder ich noch später Hedenburg konnte bis jetzt eine höhere Ausbeute an γ-Lacton als 20 Proz. durch Erhitzen von freier d-Gluconsäure bzw. von Äthyl-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 2625 (1890); vgl. Zeitschr. Ver. d. d. Zuckerindustrie **40**, 1022 (1900).

[2]) Diese Annalen **271**, 77 (1892).

Digitized by Google

d-gluconat gewinnen; es muß aber zugegeben werden, daß die hierfür günstigsten Bedingungen, namentlich im Falle des Esters, wo bis jetzt nur auf 70—90° erhitzt wurde, vielleicht noch nicht aufgefunden worden sind. Da sich aus *nascentem* α-Gluconsäurelacton, solange viel Wasser bzw. Alkohol (s. o.) zugegen ist, keine Glucogluconsäuren bilden können und da eine 15 Stunden lang auf 100° erhitzte, konz. wäßrige Lösung von freier d-Gluconsäure schließlich schon 40—50 Proz. β- und γ-Lactone enthält, so verfährt man zur Darstellung von γ-Lacton offenbar am besten wie folgt. Eine siedende, konz. wäßrige Lösung von Calcium-d-gluconat wird mit der berechneten Menge Oxalsäure versetzt, das Filtrat dann noch 15 Stunden lang auf dem kochenden Wasserbade digeriert; das spezifische Drehungsvermögen der rasch abgekühlten Lösung muß hierbei wenigstens bis auf + 30° gestiegen sein. Man destilliert nun bei 15 bis 25 mm Druck das Wasser rasch ab, indem aber jetzt die Temperatur des umgebenden Bades immer hoch, zwischen 80 und 95°, gehalten wird, und erhitzt dann am Ende den zurückbleibenden Sirup noch längere Zeit auf 95—100°, d. h. bis eine Probe $[\alpha]_D^{\hat{0}}$ anfangs = + 55° bis + 60° zeigt; fällt $[\alpha]_D^{\hat{0}}$ nach 24stündigem Stehenlassen nicht unter + 45°, so ist man absolut sicher, daß eine sehr große Menge γ-Lacton in dem Sirup vorhanden ist. Die in dem Sirup vorhandenen monomolekularen β- und γ-Lactone werden durch Digerieren mit 10 Tln. absolutem Alkohol unter tüchtigem Umschütteln gelöst, die klare Lösung wird nach dem Erkalten von mehr oder weniger unlöslichen polymolekularen Anhydriden dekantiert und hieraus dann schließlich der Alkohol durch Destillieren bei vermindertem Druck größtenteils entfernt. Diese konz. alkoholische Lösung von viel γ-, nebst weniger β-Lacton sowie Spuren von Äthylgluconat und wohl auch von Glucogluconsäurelactonen (s. o.) gibt nun gewöhnlich nur durch Impfen und darauffolgendes siebentägiges Stehenlassen ungefähr 20 Proz. rohe γ-Lacton-

Digitized by Google

krystalle; die alkoholischen Filtrate enthalten aber zweifellos noch viel mehr γ-Lacton, die sich mit vorhandenem β-Lacton zu einem gummiartigen, in Alkohol leicht löslichen Gemisch vereinigen. Zuweilen scheiden sich auch β,γ-Lactonmischkrystalle ab, die man sofort durch den unscharfen Schmelzpunkt erkennt; die relative Menge der hierin vorhandenen Lactone kann dann übrigens auch sehr annähernd durch eine Feststellung des $[\alpha]_D^{20}$ sofort oder nach 24 stündigem Stehen ermittelt werden.

Ich habe deshalb *zuerst* das feste γ-Lacton (s. o.) bei der oben erwähnten Behandlung von 31,5 g freier d-Gluconsäure mit Alkohol nebst viel Äthyl-d-gluconat erhalten. Das Rohprodukt, 4,65 g, Schmelzp. 100—130°, gab nach zweimaligem Auflösen in 14 Tln. Alkohol und darauffolgender Konzentration bis zur Hälfte des Volumens 3,33 g klare, schwere, meßbare Prismen, Schmelzp. 133 bis 135°, $[\alpha]_D^{20} = +67{,}82°$, d. h. 0,5036 g Substanz und 12,1498 g Wasser gaben $[\alpha]$ im 1 dm-Rohre $= +2{,}73°$; da $[\alpha]$ nach $22^1/_2$ Stunden bei 20° auf $+2{,}57°$ herunterfiel, tritt offenbar eine *sehr langsame* Umwandlung in d-Gluconsäure ein.[1]) Schnelle und Tollens[2]) fanden z. B., daß das spezifische Drehungsvermögen ihres rohen γ-Lactons (s. o.) nach 47 Tagen bei 20° von $+61{,}59°$ nur auf $+20{,}76°$ sank, wobei wohl noch nicht völliges Gleichgewicht erreicht war; da $[\alpha]_D^{20}$ des β-Lactons schon innerhalb 3 Stunden bei 20° von $+61{,}7°$ unter $+10°$ fällt, existiert ein ganz bedeutender Unterschied in der Beständigkeit beider Substanzen gegen Wasser, wodurch die γ-Lactonformel der beständigeren Stoffes auch als zweifellos festgestellt betrachtet werden kann.

Die von Hedenburg mit verschiedenen d-Gluconsäurederivaten erhaltenen analytischen Ergebnisse sind hier auch noch (s. o.) kurz zusammengestellt:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 2625 (1890); vgl. Zeitschr. Ver. d. d. Zuckerindustrie **40**, 1022, (1900).

[2]) Diese Annalen **271**, 77 (1892).

Digitized by Google

d-Gluconsäure-β-lacton,

0,4227 g, 10 Minuten bei 100° mit überschüssigem Alkali digeriert, nahmen beim Zurücktitrieren mit $^n/_{10}$-Säure usw. 23,61 ccm $^n/_{10}$-KOH auf, ber. für $C_6H_{10}O_6$ 23,75 ccm.

0,1237 g gaben 0,1855 CO_2 und 0,0566 H_2O.

	Ber. für $C_6H_{10}O_6$	Gef.
C	40,45	40,90
H	5,66	5,08

35 ccm einer siedenden, *absolut* alkoholischen Lösung von 0,4801 g gaben eine Siedepunktserhöhung von 0,108°, Molgew. gef. 198, ber. für $C_6H_{10}O_6$ 178.

d-Gluconsäureäthylester.

0,1997 g gaben 0,3123 CO_2 und 0,1267 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{16}O_7$	Gef.
C	42,83	42,65
H	7,20	7,12

31,3 ccm einer siedenden, *absolut* alkoholischen Lösung von 0,5811 g gaben eine Siedepunktserhöhung von 0,115°, Molgew. gef. 252, ber. für $C_8H_{16}O_7$ 224.[1])

d-Gluconsäure-γ-lacton, schon von E. Fischer a. a. O. analysiert.

0,4761 g, 10 Minuten bei 100° mit überschüssigem Alkali digeriert, nahmen beim Zurücktitrieren mit $^n/_{10}$-Säure usw. 26,84 ccm $^n/_{10}$-KOH auf, ber. für $C_6H_{10}O_6$ 26,75 ccm.

30,8 ccm einer siedenden, *absolut* alkoholischen Lösung von 0,5720 g gaben eine Siedepunktserhöhung von 0,151°, Molgew. gef. 191, ber. für $C_6H_{10}H_6$ 178.

Die Konstitution der beiden Methyl-d-glucoside, der beiden d-Glucosepentacetate, sowie der a- und β-d-Glucose.

Die soeben genannten drei Isomerenpaare werden gegenwärtig fast allgemein als raumisomere d- und l-γ-Lactone angesehen. Nach dem Vorstehenden wird es aber ohne weiteres höchst wahrscheinlich, daß nicht Raumisomere, sondern Strukturisomere vorliegen. Der Traubenzucker kann theoretisch in vier verschiedenen Strukturformen, d. h. als freier Aldehyd, als monomolekulares dl-α-,β- und γ-Lacton existieren; solche Lactone

[1]) Vgl. Mc Coy, Amer. chem. Journ. 23, 353 (1900).

Digitized by Google

müssen sich zweifellos in ganz auffallender Weise durch die *Leichtigkeit*, mit welcher sie durch Wasser in freien Aldehyd zurückverwandelt werden, unterscheiden; dasselbe gilt für die entsprechenden drei dl-α-,β- und γ-Methyl-d-glucosidpaare, sowie auch für die soeben beschriebenen β- bzw. γ-Lactone der d-Glucon- und d-Mannonsäure. Es tritt nun beim Auflösen von α-d-Glucose, $[\alpha]_D^{20} = +104^0$, bzw. von β-d-Glucose, $[\alpha]_D^{20} = +22{,}5^0$, in Wasser bei 20^0 in ganz annähernd demselben Tempo eine rasche Veränderung in der spezifischen Drehung ein, bis Gleichgewicht bei $[\alpha]_D^{20} = +52{,}5^0$ erreicht wird. α- sowie auch β-Methyl-d-glucosid werden andererseits überhaupt nicht von Wasser und sogar auch nicht von kochender Fehlingscher Lösung verändert; das β-Glucosid wird aber durch verdünnte Salzsäure sowie Schwefelsäure *viel leichter* in d-Glucose zurückgespalten[1]) als Fischers α-Methyl-d-glucosid, was *nur* durch die Gegenwart von *verschiedenen* Lactonringen in den beiden Substanzen verständlich wird. Es ist überhaupt kaum denkbar, daß zwei raumisomere Lactonpaare, wie d- und l-γ-Methyl-d-glucosid, in der Leichtigkeit ihrer Hydrolyse mittelst Säuren oder Enzymen zu d-Glucose irgendwelchen Unterschied zeigen könnten. Ich nehme deshalb an, daß alle einfache Zuckerarten in ihren *bis jetzt bekannten Formen* entweder (a) als *wirkliche* Ketosen, bzw. Aldosen, zuweilen auch als Aldosehydrate (d-Maltose, d-Lactose, s. o.),

$$CH_2OH(CHOH)_x.\overset{\overset{O}{\|}}{C}—CH_2OH \text{ bzw. } CH_2OH(CHOH)_{x+1}CH{:}O,$$

oder (b) als dl-α-Lactone, d. h. als 1,2- und 2,3-α-Ketosen,

$$CH_2OH(CHOH)_x—\overset{*}{C}(OH)CH_2$$
$$\diagdown\!\diagup$$
$$O$$

und

$$CH_2OH(CHOH)_{x-1}—CH—\overset{*}{C}(OH).CH_2OH$$
$$\diagdown\!\diagup$$
$$O$$

[1]) Van Ekenstein, Rec. trav. chim. Pays-Bas **13**, 185 (1894).

Digitized by Google

bzw. α-Aldosen,

$$CH_2OH(CHOH)_x—CH—\overset{*}{C}HOH,$$
$$\qquad\qquad\quad \diagdown\diagup$$
$$\qquad\qquad\quad\ O$$

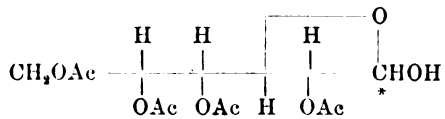
bzw. als Mischkrystalle von diesen beiden Formen, anzusehen sind. Die *anormalen* β- und γ-dl-Lactone der Ketosen und Aldosen sind bis jetzt noch nicht entdeckt worden; sie spielen aber dennoch eine große Rolle (s. u.) bei der Umwandlung der Pentosen und Hexosen in Glucoside, sowie auch in Furfurol und Oxymethylfurfurol, bzw. Lävulinsäure und Ameisensäure.

Die β-Glucoside, wie β-Methyl-d-glucosid, β-d-Glucosepentacetat, β-Acetochlor-, -brom- und -nitro-d-glucose und verwandte Körper, sind andererseits als dl-β-Lactone aufzufassen, so daß nur die entsprechenden, viel beständigeren α-Derivate[1]) *wirklich* einen dl-γ-Lactonring enthalten. Da nun ferner die mögliche Existenz eines dl-α-Methyl-d-glucosids,

$$CH_2OH—(CHOH)_3—CH—\overset{*}{C}HOCH_3,$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad \diagdown\diagup$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad\ O$$

usw. in Betracht gezogen werden muß, so wird man

[1]) Die entsprechenden α-Acetochlor-, -brom- und -nitro-d-glucosen sind unbekannt. E. Fischer konnte, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1899—1902 (1911), die früheren Versuche von ihm und Armstrong, daselbst **34**, 2885 (1901), nicht bestätigen; ich habe bei der Behandlung von β-Acetobrom-d-glucose in absolut ätherischer Lösung bei 50° mit trocknem Silbernitrat, vgl. Skraup, Kremann, Monatshefte **22**, 1044 (1901), neben wenig β-Acetonitro-d-glucose, hauptsächlich eine neue β-Tetracetyl-d-glucose, wohl das dl-β-Lacton,



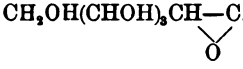
entdeckt; Nadeln aus Äther, Schmelzp. 103°, $[\alpha]_D^{20} = +128{,}1°$.

Analyse: Gef. C 48,08, H 5,85 anstatt 48,28 C bzw. 5,74 H, für $C_{14}H_{20}O_{10}$ berechnet. Die Substanz zeigt Multarotation: $[\alpha]_D^{20}$ sank in wäßriger Lösung nach $1^1/_4$ Stunden auf $+119{,}5°$; nach 7 Stunden auf $+93{,}15°$ und nach 46 Stunden auf $+77{,}86°$, wo es

Digitized by Google

hierdurch geradezu gezwungen, die Vorsilbe α- in Fischers α-Methyl-d-glucosid, im α-d-Glucosepentacetat usw. in γ- umzuändern, wodurch dann auch selbstverständlich die *Natur* des vorhandenen Lactonringes in allen Glucosiden, Zuckerarten usw. sofort durch die Vorsilbe α-, β- oder γ- angegeben wird.

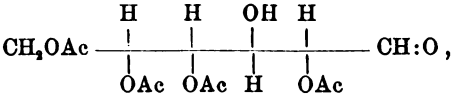
α- und β-Methyl-d-glucosid bilden sich bekanntlich aus d-Glucose und Methylalkohol nur bei Gegenwart von Chlorwasserstoff; es läßt sich nun aus Fischers eigenen Versuchen zeigen, daß hierbei langsam anormale Lactonbildung eintritt. Das primäre Reaktionsprodukt ist, wie Fischer[1]) selbst annimmt, d-Glucosemethylacetal, welches wohl aus intermediär gebildetem dl-α-Glucosid,



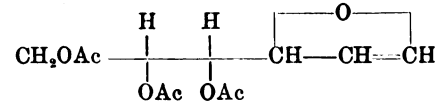
durch Aufnahme von Methylalkohol entstanden ist; die

---

dann konstant blieb. Da Fischer und Delbrück, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 2779 (1909), durch Hydrolyse von β-Acetobrom-d-glucose mit wenig kaltem Wasser, in absolut ätherischer Lösung, eine total verschiedene β-Tetracetyl-d-glucose erhielten, Schmelzp. 117°, kaum löslich in Äther, $[\alpha]_D^{\prime 0} = +2{,}19°$, bin ich geneigt anzunehmen, daß in ihr die *wirkliche* β-Tetracetyl-d-glucose,



vorliegt; das spezifische Drehungsvermögen erhöht sich nämlich beim Stehen in wäßriger Lösung bis auf + 82,7°, erreicht also fast genau dieselbe Grenze wie mein Produkt; beide Substanzen müssen deshalb jetzt in der wäßrigen Lösung, und zwar im Verhältnis von 2 zu 1, im Gleichgewicht vorhanden sein. Das neulich von Fischer und Zach, Ber. d. Berliner Akad. 1913, 311—317, aus β-Acetobrom-d-glucose durch Zinkstaub und Essigsäure erhaltene Acetoglucal, $C_{12}H_{16}O_7$, muß hiernach wohl auch die Konstitution



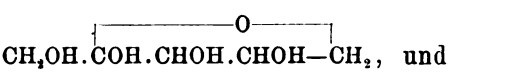
besitzen [vgl. auch Ber. d. d. chem. Ges. 47, 199 (1914)].

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1146 (1895).

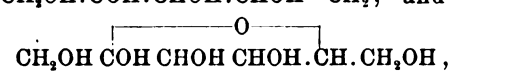
Digitized by Google

Zuckerarten bilden bekanntlich[1]) mit Thioalkoholen, bei Gegenwart von Säuren, unter allen Bedingungen *nur* Thioacetale und *niemals* Thioglucoside. Das d-Glucosemethylacetal ist, im Gegensatz zu den Thioacetalen, sehr empfindlich gegen Säuren und wird deshalb fortwährend wieder zu d-Glucose zurückgespalten; eine gleichzeitig, anfangs untergeordnet, stattfindende Bildung von α- und β-Methyl-d-glucosid tritt deshalb, bei längerem Stehen bei 20°, bzw. rascher bei 100° im Einschmelzrohr, immer mehr und mehr in den Vordergrund. Hierbei muß nun *anormale* β- und γ-Lactonbildung, die offenbar durch die Gegenwart von Säuren *enorm begünstigt wird*, eine große Rolle spielen. Der Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht läßt sich aber bis jetzt nur durch das Verhalten der Zuckerarten gegen Säuren allein bringen.

Die Umwandlung der Pentosen und Hexosen durch Säuren in Furfurol und Oxymethylfurfurol, bzw. in die weiteren Zersetzungsprodukte des letzteren, in Lävulinsäure und Ameisensäure, beruht, nach meiner Ansicht[2]), auf einer intermediären Bildung von 2-Ketopentosen und 2-Ketohexosen; diese gehen dann zunächst langsam in die *anormalen,* tertiär gebundenes Hydroxyl enthaltenden γ-Lactone,

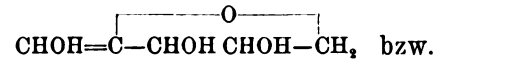


$CH_2OH.COH.CHOH.CHOH-CH_2$, und

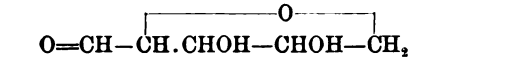


$CH_2OH\,COH\,CHOH\,CHOH.CH.CH_2OH$,

über, welche dann durch intermediäre Bildung von



$CHOH=C-CHOH\,CHOH-CH_2$ bzw.



$O=CH-CH.CHOH-CHOH-CH_2$

usw. spontan in Furfurol, bzw. in Oxymethylfurfurol

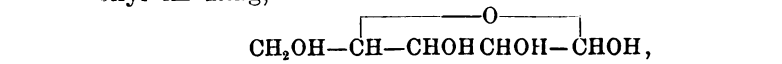
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 673 (1894).

[2]) Diese Annalen 376, 118 (1910).

Digitized by Google

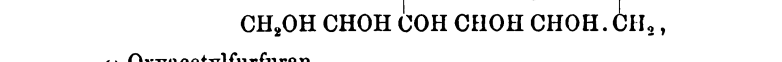
zerfallen[1]); die analoge Bildung von anormalen γ-Lactonen bei den Aldopentosen und Aldohexosen kann andererseits zu *keiner Umwandlung* derselben in Furfuranderivate führen, weil hier kein tertiär gebundenes Hydroxyl im Ring,



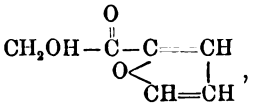
vorhanden ist.[2]) Da nun die Aldosen durch Säuren unter 100° nur langsam enolisiert werden — eine Conditio sine qua non für ihre Umwandlung in 2-Ketopentosen bzw. 2-Ketohexosen, Furfurol, Oxymethylfurfurol usw. — so wird hierdurch zum ersten Male verständlich, weshalb man 2-Ketopentosen, bzw. 2- und 3-Ketohexosen, durch Erhitzen mit mehr verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure völlig zerstören, d. h. in Furfurol, Lävulinsäure, Ameisensäure usw. umwandeln kann, ohne daß die gegenwärtigen Aldosen erheblich geändert werden. Lävulose wird z. B. schon bei 20° in absolut ätherischer Suspension durch trocknen Chlorwasserstoff bzw. Bromwasserstoff in Chlor- bzw. Brommethylfurfurol umgewandelt[3]); eine ganz analoge Überführung der 2-Ketopentosen in Furfurol bei 20° ist selbstverständlich. Da

---

[1]) Die 3-Ketohexosen müssen hierbei durch intermediäre γ-Lactonbildung,



ω-Oxyacetylfurfuran,



geben.

[2]) Tertiärer Butylalkohol bzw. tertiäres Butyljodid werden bekanntlich durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure bzw. Wasser glatt in Isobutylen gespalten, während die entsprechenden sekundären und primären Butylalkohole, bzw. Butyljodide, bei dieser Behandlung niemals Isobutylen oder Butylen liefern.

[3]) Fenton, Journ. chem. Soc. (London) **79**, 36, 807 (1901); **95**, 1334 (1909).

Digitized by Google

Lävulose bzw. auch Rohrzucker, welcher langsam durch Hydrolyse d-Fructose usw. liefert, bei tagelangem Digerieren in wäßriger Lösung in einem Platingefäß[1]) *äußerst langsam*, aber deutlich sauer wird, so findet offenbar eine minimale Umwandlung des Zuckers in Oxymethylfurfurol bzw. Ameisensäure und Lävulinsäure statt. Diese Reaktion wird aber augenscheinlich durch Spuren von Säuren *enorm* begünstigt, denn nicht nur d-Fructose sondern überhaupt auch alle bekannten Aldohexosen werden, nach den Versuchen von van Ekenstein und Blanksma[2]), beim Erhitzen im Einschmelzrohr auf 120—130° in konz. wäßrigen Lösungen bei Gegenwart von Spuren Oxalsäure in glatter Weise in Oxymethylfurfurol übergeführt.

Schließlich ist es selbstverständlich meine Absicht, die β- und γ-Lactonstruktur der α- und β-Glucoside durch weitere Versuche zu bestätigen; die folgenden Experimente werden hoffentlich diese Frage außer allen Zweifel stellen. Sowohl β-, wie auch γ-d-Gluconsäurelacton sollen durch Acylierung in die entsprechenden krystallisierten, tetracetylierten Derivate übergeführt werden, und diese Substanzen dann mit einem durch Oxydation von β-Acetobrom-d-glucose mittelst Chromsäure und Essigsäure bei 20° erhaltenen, vermuteten Tetracetyl-d-gluconsäure-β-lacton sorgfältig verglichen werden. Ferner sollen dieselben durch Reduktion mit Natriumamalgam und Essigsäure zu den entsprechenden β- und γ-Tetracetyl-d-glucosen reduziert werden und diese dann ebenfalls mit den beiden, schon bekannten, krystallinischen Formen (siehe oben S. 333 Note 1) der Tetracetyl-d-glucose auf das sorgfältigste verglichen werden.

---

[1]) Lobry de Bruyn und van Ekenstein, Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**, 282 (1897).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2355—2361 (1910).

Digitized by Google

Experimenteller Teil III.

Über das Verhalten der Zuckerarten gegen Ätzalkalien, Alkalicarbonate und -bicarbonate, sowie gegen verschiedene Salze der organischen Säuren.

A. *Die gegenseitige Umwandlung der sechs Glieder der d-Galaktosereihe: d-Galaktose, d-Talose, l-Sorbose, d-Tagatose, α- und β-d-Galtose.*

Aus Gründen, die schon in der Einleitung II, III und IV knapp diskutiert wurden, existieren in Zuckerlösungen bei Gegenwart von wenig Ätzalkali bzw. von viel Natriumcarbonat beschränkte Gleichgewichte zwischen je sechs, bzw. drei Gliedern einer bestimmten Hexose-, bzw. Pentose- oder Tetrosereihe; sobald z. B. in einer solchen alkalischen Hexoselösung völliges Gleichgewicht sich eingestellt hat, findet man, sowohl in der d-Galaktose-, als auch in der d-Glucosereihe, daß die relative Menge der zwei vorhandenen Aldosen ganz auffallend verschieden ist. Die völlige Abwesenheit der l-Gulose und l-Idose einerseits, und von d-Allose und d-Latose andererseits in diesen Lösungen führte notwendigerweise zu der Annahme, daß die zwei 2-Ketohexosen, die l-Sorbose, bzw. die d-Pseudofructose, *vorzugsweise nur* 2,3-Hexosedienole bilden; genau dasselbe gilt für die entsprechenden 3-Ketohexosen, α- und β-d-Galtose, bzw. α- und β-d-Glutose. In ganz analoger Weise wurde festgestellt, daß bei Pentosen und Tetrosen die Bildung von 1,2-Pentosedienol bzw. 1,2-Tetrosedienol bevorzugt ist. Die Richtigkeit der Mehrzahl dieser Schlüsse bei den Pentosen und Hexosen wird übrigens schon durch das frühere Studium ihres Verhaltens gegen achtfach normales Ätznatron außer allen Zweifel gestellt, denn es entstehen *nur die optisch-aktiven* C_5-, bzw. C_6-Metasaccharinsäuren der *zugehörigen Reihe*[1]); sie wird bestätigt, und ferner auch für die Tetrosen bewiesen, durch

[1]) Diese Annalen **376**, 11—40, 42—106 (1910).

Digitized by Google

die jetzt beinahe vollendete Untersuchung des Verhaltens der einfachen Zuckerarten in stark ätzalkalischer Lösung gegen Oxydationsmittel, wie Luft, Wasserstoffhyperoxyd, Quecksilberoxyd und Kupferoxyd — was wohl nach dem Vorhergehenden ohne weiteres klar sein wird; eine durch viel überschüssigen Ätzalkali hervorgerufene *anormale* 3,4-Hexosedienol-, bzw. 2,3-Pentosedienol-, oder 2,3-Tetrosedienolbildung muß jedenfalls, in den ersten zwei Fällen, zu einem spontanen Zerfall in zwei Methylenenole von niedrigeren Aldosen führen.

Bei der quantitativen Untersuchung der in Rede stehenden beschränkten Gleichgewichte bei Tetrosen, Pentosen und Hexosen stößt man nun auf eine ganze Reihe von Schwierigkeiten, die bis jetzt nur zum erheblichen Teil völlig überwunden sind. Eine kalte 20 bis 33prozentige, wäßrige Zuckerlösung nimmt fein gepulverten Ätzbaryt bzw. Ätzkalk beim Umschütteln, unter vorübergehender Gelbfärbung, rasch bis zu $^1/_6$ Äquivalent auf. Solche anfangs völlig farblose Lösungen färben sich, sobald die Menge des vorhandenen Ätzalkalis $^1/_{20}$ Äquivalent oder mehr beträgt, beim Stehen im verschlossenen Gefäß immer mehr und mehr gelb bis tiefrot, durch die Bildung von Zuckerharz; gleichzeitig findet auch, durch Enolisierung usw., eine langsame Überführung in die anderen Glieder der zugehörigen Reihe, und eine noch viel trägere Umwaudlung derselben, unter intermediärer Bildung von ortho-Osonen, $-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$, in die entsprechenden C_4-, C_5- bzw. C_6-Saccharinsäuren statt. Ferner tritt auch noch eine ebenso träge, und scheinbar nicht umkehrbare Polymerisation bzw. Kondensation des entstandenen Zuckergemisches zu Polysacchariden ein, deren Geschwindigkeit, sowie auch diejenige der Harzbildung, ganz bedeutend zunimmt je höher der vorhandene Prozentsatz Ätzalkali. Diese Umwandlungen finden nun, mit Ausnahme der Polysaccharidbildung, viel rascher, schon innerhalb 3 Stunden, bei 70° statt, wobei

Digitized by Google

aber dann auch selbstverständlich das vorhandene Alkali durch Bildung saccharinsaurer Salze völlig verschwindet. Läßt man dagegen 20– 33 prozentige Zuckerlösungen, die nur $^1/_{30}$ Äquivalent Ätzkalk enthalten, 163 Tage lang bei 20° stehen, so ist im Falle der d-Galaktose bzw. der d-Glucose nicht die geringste Färbung zu beobachten; das Alkali ist durch glatte Saccharinbildung gänzlich aufgebraucht worden, aber der angewandte Zucker ist unter diesen Umständen nur in ganz minimaler Menge in die anderen Glieder der zugehörigen Reihe umgewandelt worden.

Nach all dem kann es als ein Glück bezeichnet werden, daß ich gerade in der letzten Zeit gefunden habe, daß man mit Natriumcarbonat einen einzelnen Zucker ausschließlich in die Glieder der zugehörigen Reihe überführen kann; die Zuckerarten werden durch dieses Reagens enolisiert, die betreffenden Olefindienole zerfallen aber, selbst bei Gegenwart von 2 Äquivalenten Carbonat, nicht in Bruchstücke. Das dabei entstandene Zuckergemisch reagiert bei 20° gar nicht mit dem Carbonat unter Salzbildung, folglich ist Harz- sowie Saccharinsäurebildung völlig ausgeschlossen. Bei der Anwendung von 1 — 2 Äquivalenten Natriumcarbonat tritt zwar, ebenso wie beim Gebrauch von Ätzalkali, immer noch eine langsame Überführung der gebildeten einfachen Zuckerarten in die entsprechenden Polysaccharide ein; sie kann aber, ohne jeglichen anderen Nachteil, fast völlig vermieden werden, sobald die angewandte Carbonatmenge auf ein halbes Äquivalent reduziert wird. Hierdurch umgeht man die Notwendigkeit einer nachträglichen Hydrolyse der gebildeten Polysaccharide durch Erhitzen mit $^n/_{20}$-Schwefelsäure — ein großer Vorteil, wenn man bedenkt, daß die vier sehr empfindlichen 2- und 3-Ketohexosen, bzw. die einzelnen 2-Ketopentosen sich schon durch Digerieren in wäßriger Lösung allein, und selbstverständlich noch viel rascher bei Gegenwart von Spuren Schwefelsäure unter Verharzung und Bildung

Digitized by Google

von Furfuranderivaten usw. zersetzen können (s. experim. Teil II).

Hat man nun, entweder mit Calciumhydroxyd oder besser mit Natriumcarbonat, aus einer einzelnen Pentose oder Hexose ein Aldo-Ketosegemisch der zugehörigen Reihe gewonnen, so läßt sich dasselbe durch siebentägiges Stehenlassen in kalter 12prozentiger wäßriger Lösung mit Brom teilweise ganz glatt trennen; die Aldosen werden hierbei, in der Form von Methylenenolen, bis zu 85 Proz. zu den entsprechenden Aldonsäuren glatt oxydiert, welche dann weiter mittelst Alkaloiden usw. voneinander getrennt und eventuell als solche identifiziert werden. Die Ketosen andererseits werden höchstens spurenweise von Brom angegriffen; eine zweite Behandlung derselben mit Halogen usw. entfernt dann die noch vorhandenen Aldosen bis auf Spuren und man gewinnt am Ende *bei der Ausführung aller nötigen Operationen bei niedriger Temperatur, niemals über 50°*, die sehr delikaten Keto-pentosen und -hexosen, ohne jegliche Zersetzung oder Färbung, größtenteils unverändert zurück. Da aber in einer einzelnen Hexosereihe immer je zwei 2-Keto- und je zwei 3-Ketohexosen vorliegen, so ist die Trennung und Isolierung der Komponenten in krystallinischem Zustand, namentlich in der d-Glucosereihe, ein Problem von der größten Schwierigkeit. Glücklicherweise bilden aber die beiden 2-Ketohexosen der d-Galaktosereihe, die l-Sorbose, $[\alpha]_D^{20} = +42^0$, und d-Tagatose, $[\alpha]_D^{20} = +1^0$, miteinander sehr schwer lösliche, trennbare Mischkrystalle, so daß das endlich zurückbleibende, schwach linksdrehende, sirupöse Ketosegemisch größtenteils wohl nur aus α- und β-d-Galtose bestehen kann, woraus es mir hoffentlich sehr bald gelingen wird, beide Substanzen rein und krystallisiert zu erhalten.

1. *d-Galaktose und Spuren Calciumhydroxyd bei 70°.*

Es sollen hier unter den sehr vielen, in den letzten drei Jahren mit Calcium- bzw. Bariumhydroxyd, $^1/_{30}$ bis

Digitized by Google

zu $^1/_6$ Äquivalent, und d-Galaktose zwischen 20° und 70° ausgeführten Versuchen nur zwei etwas ausführlicher beschrieben werden; der erste wird zeigen, daß keine l-Gulose und l-Idose unter den Gliedern der d-Galaktosereihe vorhanden sind, und der zweite wird den Beweis bringen, daß lange bei gewöhnlicher Temperatur verschlossen stehengelassene ätzalkalische Zuckerlösungen immer mehr und mehr der entsprechenden Polysaccharide enthalten. Die angewandte d-Galaktose schmolz zwischen 162—164°, zeigte $[\alpha]_D^{20} = +80{,}4^0$ und gab beim Titrieren mit Fehlingscher Lösung, im Vergleich mit d-Glucose, nur 92,5 Proz. Zucker; die d-Tagatose bzw. l-Sorbose zeigten andererseits, bei der entsprechenden Titration, nur 81,2 bzw. 82,1 Proz. Zucker[1]), folglich werden wohl auch reine α- und β-d-Galtose einen kaum höheren Zuckergehalt beim Titrieren geben. Diese auffallend niederen Resultate beim Titrieren mit Fehlingscher Lösung beruhen, wie schon S. 246 Fußnote 1 erwähnt, auf der Tatsache, daß die Glieder der d-Galaktosereihe in ganz auffallend viel höherem Grade als alle anderen bekannten Zuckerarten verharzt werden.

Es wurde nun zunächst ein Versuch von Lobry de Bruyn und van Ekenstein mit 20 prozentiger d-Galaktoselösung und $^1/_{10}$ Äquivalent Ätzkali, durch dreistündiges Erhitzen in einem auf 70° erwärmten Bade, wiederholt[2]), und dabei, in Übereinstimmung mit den Angaben dieser Forscher, festgestellt, daß $[\alpha]_D^{20}$ auf +37°, bzw. die Zuckertitration auf 80 Proz. gefallen ist. Die Lösung war durch Zuckerharzbildung tief dunkelrot gefärbt und jetzt völlig neutral gegen Phenolphthalein; ferner konnte durch Abdestillieren des Wassers bei 20 mm Druck und zweimalige Fällung des in einem Teile Wasser aufgenommenen Rückstands mit 5 Tln. Alkohol die Gegenwart von Poly-

[1]) Man vergleiche Lobry de Bruyn und van Ekenstein, Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**, 266—267 (1897).

[2]) Lobry de Bruyn und van Ekenstein, Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**, 263 (1897).

Digitized by Google

sacchariden in den gefällten saccharinsauren Kaliumsalzen, 2,3 g aus 20 g Zucker, festgestellt werden (s. u.). Es wurde deshalb zur Verminderung der Harz- und Polysaccharidbildung und zur leichteren Abscheidung der gebildeten saccharinsauren Salze ein zweiter Versuch mit Calciumhydroxyd in folgender Weise ausgeführt. Eine kalte Lösung von 100 g d-Galaktose in 500 ccm Wasser wurde unter Umschütteln mit 0,52 g reinstem, fein gepulvertem Ätzkalk, $^1/_{30}$ Äquivalent, versetzt und, sobald dieser völlig gelöst war, in einem auf 70° erwärmten Bade 1 Stunde lang erhitzt, wobei jede Spur von Hydroxyd verschwand; diese Operation wurde dreimal ausgeführt. Es wurde also im ganzen $^1/_{10}$ Äquivalent Calciumoxyd angewandt, folglich sind 10 Proz. der vorhandenen Hexosen in je zwei optisch-aktive meta-, iso- und gewöhnliche Saccharinsäuren[1]) der zugehörigen d-Galaktosereihe übergeführt worden. Der Zuckergehalt der jetzt dunkelrot gefärbten Lösung wurde als etwas unter 80 Proz., und $[\alpha]_D^{20°}$ derselben als $+41{,}6°$ bestimmt. Das Wasser wurde in üblicher Weise abdestilliert, der Rückstand in 100 ccm Wasser gelöst und, unter Umschütteln, mit 500 ccm Alkohol versetzt. Die nach zweitägigem Stehenlassen durch Dekantieren getrennten, dunkelrot gefärbten Salze, 19 g, wurden nochmals durch Lösung in der gleichen Menge Wasser usw. gefällt und so weiter verfahren, bis endlich eine Zerlegung a) in 14 g Kalksalze; b) in 33,05 g krystallisierter Galaktose, Schmelzp. 155—159°, $[\alpha]_D^{20°} = +77{,}2°$, mit 0,20 Proz. CaO-Gehalt; und c) in 57 g Zuckergemisch, löslich in absolutem Alkohol, $[\alpha]_D^{20°} = +21°$, mit 0,40 Proz. CaO-Gehalt, erreicht wurde. Die d-Galaktose scheidet sich nämlich aus einer heißen Lösung in einem halben Teile Wasser auf Zusatz von einem Teile Alkohol beim Impfen langsam, aber nach 24stündigem Stehenlassen zu über 90 Proz. in Krystallen wieder ab; es sind aber

[1]) Die Untersuchung derselben in dieser, sowie auch in der d-Glucose- und l-Arabinose- bzw. l-Xylosereihe, ist noch im Gange.

Digitized by Google

auch noch viel schwerer lösliche Polysaccharide und Zuckerharze vorhanden, die deshalb in festem Zustand mit den Kalksalzen gefällt werden. Folglich gaben die 14 g rohen Kalksalze (a) nach der Behandlung in wäßriger Lösung mit Tierkohle, nochmaliger Fällung mit Alkohol und Verreiben im Mörser 8,75 g im Vakuum getrocknete, feste, braune Kalksalze, mit $[\alpha]_D^{20} = +18{,}8^0$, und nur 7,8 Proz. CaO-Gehalt; sie wurden dann mit der berechneten Menge Oxalsäure in 6,75 g harzigen Sirup übergeführt, wovon sich 4,9 g, $[\alpha]_D^{20} = +13^0$, in 100 ccm Alkohol auflösten, und 1,85 g, $[\alpha]_D^{20} = +15^0$, ungelöst blieben; beim Titrieren mit Fehlingscher Lösung zeigte ersterer einen Gehalt von 32,5 Proz., und letzterer von 52,5 Proz. Zucker, im Vergleich mit d-Glucose. Spezielle Versuche mit verschiedenen γ-Saccharinsäure- bzw. γ-Polyoxysäure-($C_nH_{2n}O_{n+1}$)Lactonen ergaben, daß bei einstündigem Stehen unter Luftabschluß in kaltem, überschüssigem $^n/_{10}$-Natriumhydroxyd und darauffolgendem Zurücktitrieren mit $^n/_{10}$-Schwefelsäure usw. (Phenolphthalein) man immer sehr exakt mit der Theorie übereinstimmende Zahlen erhält; da nun Zuckerarten wie Lävulose u. a. dgl. m., ebenso behandelt, einen kaum merklichen Einfluß ausüben, so konnte auch noch der Gehalt an Saccharinsäurelactonen, $C_6H_{10}O_5$, in obigen Sirupen durch Titrieren mit $^n/_{10}$-Alkalihydroxyd usw. exakt bestimmt werden. 0,49 g des alkohollöslichen Öles brauchten 17,1 ccm $^n/_{10}$-Natriumhydroxyd, und 0,4625 g des anderen nur 4,45 ccm $^n/_{10}$-Alkali zur Neutralisation, woraus sich die Gegenwart von 56,6 bzw. 15,58 Proz. $C_6H_{10}O_5$ berechnet.

Das Zuckergemisch (c), 57 g, $[\alpha]_D^{20} = +21^0$, woraus sich beim Lösen in möglichst wenig heißem Wasser, Zusatz von Alkohol, längerem Stehenlassen und Impfen keine Spur d-Galaktose mehr abschieden ließ und welches beim Glühen nur 0,40 Proz. CaO gab, wurde nun in $^1/_2$ Liter Wasser gelöst, mit 60 g Brom versetzt, in einer gut verschlossenen Flasche geschüttelt, bis nach ganz kurzer Zeit alles Halogen gelöst war, und dann 7 Tage

Digitized by Google

lang stehen gelassen. Das überschüssige Brom wurde dann durch einen kräftigen Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur fortgesaugt und darauf reines Bleicarbonat, 10 Proz. weniger, als sich aus der angewandten Menge Brom berechnet, hinzugesetzt und, unter Umschütteln, 20 Stunden lang kalt stehen gelassen. Man darf nicht erwärmen, da dann Gelbfärbung, unter Zersetzung der Zuckerarten, eintritt (s. unten und Einleitung IV). Die noch in dem Filtrate vorhandenen Bromionen wurden durch vorsichtigen Zusatz von frisch gefälltem, sorgfältig gewaschenem Silbercarbonat gefällt, und das Filtrat dann in der Kälte durch Schwefelwasserstoff von Blei und Silber befreit. Die klare, wasserhelle Lösung wurde möglichst rasch durch Destillation bei 15—20 mm Druck stark konzentriert, bis sicher aller Schwefelwasserstoff entfernt war, dann auf die Gegenwart von Spuren freier Schwefelsäure geprüft, und diese eventuell durch Zusatz von wenig Ätzbaryt entfernt. Die weitere Untersuchung der auf 500 ccm gebrachten Lösung, worin später durch Abdestillieren bei 15 mm Druck usw. die Gegenwart von 49,6 g Substanz festgestellt wurde, gab $[\alpha]_D^{20} = -9{,}58°$, bzw. 48,1 Proz. Zucker im Vergleich mit d-Glucose, und 43,2 Proz. Lactone $C_6H_{10}O_6$. Sie wurde deshalb in der Kälte, unter lebhaftem Umschütteln, mit 3,33 g fein gepulvertem Ätzkalk versetzt, wobei in ganz kurzer Zeit Lösung, aber unter Gelbfärbung, eintrat; das Wasser wurde nun in üblicher Weise völlig entfernt, wobei aber zweifellos Gefahr einer Polymerisierung der vorhandenen Zuckerarten vorliegt (s. u.), und der Rückstand dann, durch zweimaliges Lösen in heißem Wasser und Fällen mit Alkohol usw., schließlich in 28,8 g feste Kalksalze, und 26 g mit Krystallen durchdrängten 2- und 3-Ketohexosesirup (absoluter alkoholischer Auszug) zerlegt. Eine dritte Fällung der Kalksalze in einem Mörser usw. gab, außer noch 3,1 g Ketohexosen, 23,57 g im Vakuum getrocknete, feste Kalksalze, $[\alpha]_D^{20} = +2{,}48°$, mit 11,91 Proz. Calciumoxyd; die hieraus mit 6,27 g Oxalsäure usw. frei-

Digitized by Google

gesetzten Säuren, als 17,7 g $C_6H_{10}O_6$ berechnet, zeigten, bei c = 7,07, $[\alpha]_D^{20°} = -30{,}3°$, und gaben, nach fünfstündigem Digerieren auf dem kochendem Wasserbade mit überschüssigem Cadmiumcarbonat, durch Krystallisation aus Wasser in zwei Fraktionen 8,8 g Cadmium-d-galaktonat, entsprechend 6,2 g γ-Lacton $C_6H_{10}O_6$. Das wäßrige Filtrat lieferte, nach Beseitigung des Cadmiums, 9,6 g Lactonsirup, $[\alpha]_D^{20°} = -24{,}7°$, welcher nach 24 stündigem Stehenlassen in homogener Lösung mit je 9,6 ccm Alkohol und Phenylhydrazin 5,25 g gut mit kaltem Alkohol gewaschene Mischkrystalle von d-Galakton-d-Talonsäurehydraziden, Schmelzp. 180–190°, gab. Hieraus wurden, durch Lösen in 50 ccm heißem Wasser auf Zusatz von ebensoviel Alkohol, 3,28 g reines d-Galaktonsäurehydrazid, Schmelzpunkt 200—204°, $[\alpha]_D^{20°}$, bei p = 2,0, = + 12,02°, gewonnen; das wäßrig-alkoholische Filtrat gab darauf 1,23 g Mischkrystalle, Schmelzp. 162—168°, $[\alpha]_D^{20°}$, bei p = 4,0, = – 9,02°. Das ursprüngliche alkoholische Filtrat von den 5,25 g Rohhydrazidkrystallen gab, beim Abdestillieren bei 15 mm Druck, Aufnahme des Rückstandes in lauwarmem Wasser, Beseitigung des überschüssigen Phenylhydrazins mit Äther usw., 8,7 g gummiartige Säurehydrazide wieder zurück, welche, in 20 ccm absolutem Alkohol aufgelöst, noch 1,17 g Hydrazid-Mischkrystalle, Schmelzp. 162–168°, $[\alpha]_D^{20°} = -3{,}47°$, und darauf 0,85 g fast reines d-Talonsäurehydrazid, Schmelzp. 155°, abgeschieden. Die Hydrolyse der 6,5 g noch in Alkohol gelöst gebliebenen Hydrazide gab endlich 3,2 g Lactonsirup, $[\alpha]_D^{20°} = -5°$, zurück, worin nicht die geringste Andeutung der Gegenwart der stark nach links drehenden γ-Lactone der l-Gulonsäure oder l-Idonsäure (s. o.) aufgefunden werden konnte. Man ist deshalb hiernach berechtigt den Schluß zu ziehen, daß die l-Gulose und l-Idose gar nicht, und die d-Talose höchstens nur in ganz geringer Menge in dem in Rede stehenden Ketose-Aldosegemisch der d-Galaktosereihe vorhanden ist.

Das oben erwähnte 2- und 3-Ketohexosegemisch,

Digitized by Google

29,1 g, gab nun, beim Umkrystallisieren aus 90prozentigem Alkohol, im ganzen 8,72 g l-Sorbose-d-Tagatose-Mischkrystalle, Schmelzp. 150—155°, $[\alpha]_D^{20} = +20{,}08°$; das alkoholische Filtrat lieferte dann, beim Abdestillieren bei 25 mm Druck, 19,7 g Ketosen, $[\alpha]_D^{20} = -3°$, welche sich gänzlich in 100 ccm warmem absoluten Alkohol auflösten. Sie wurden nochmals, durch sechstägiges Stehenlassen mit 100 ccm Wasser und 15 g Brom, oxydiert; die nach Beseitigung des Broms und Bromwasserstoffs auf 500 ccm gebrachte Lösung zeigte 60 Proz. Zucker, bzw. 16,75 Proz. $C_6H_{10}O_6$ auf 19,7 g Substanz berechnet, und die Behandlung derselben in der Kälte mit 0,51 g gepulvertem Calciumoxyd usw. gab 17,1 g Rückstand, welcher, durch zweimalige Fällung aus wäßriger Lösung mit Alkohol, in 6 g gefällte, Zucker enthaltende Kalksalze, und in 11,1 g Ketosen, $[\alpha]_D^{20} = +0{,}5°$, zerlegt wurde. Die letzteren gaben, beim Umkrystallisieren aus 90prozentigem Alkohol, noch 1,35 g l-Sorbose-d-Tagatose-Mischkrystalle, Schmelzp. 145—150°, also im ganzen 10,07 g aus 100 g d-Galaktose, während das nun zurückgewonnene rohe Gemisch von α- und β-d-Galtose, 8,8 g, $[\alpha]_D^{20} = -1°$, einen Zuckertiter von nur 65 Proz. zeigte; 0,44 g desselben nahmen, nach einstündigem Stehenlassen mit überschüssigem $^n/_{10}$-Natriumhydroxyd usw., nur 2 ccm des Alkalis auf. Der Rest, 7,85 g, gab nun in einer Lösung von 15 ccm Wasser, 13 ccm Phenylhydrazin und 14 ccm 50prozentiger Essigsäure, nach fünftägigem Stehen und darauffolgendem einstündigen Erhitzen auf dem siedenden Wasserbade, 9,92 g rohes Osazon, welches durch Digerieren mit 400 ccm Benzol von einem braunen, öligen Harz befreit wurde. Die Substanz, 6,9 g, Schmelzpunkt 175—182°, löste sich leicht in heißem Alkohol und schied sich dann nur aus konz. Lösungen wieder in Krystallen ab; $[\alpha]_D^{20}$ der Lösung war anfangs $+12{,}4°$ und nach 24 Stunden inaktiv. Höchst wahrscheinlich lag ein noch nicht völlig einheitliches d-Galtosazon[1]) vor.

[1]) Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**, 271 (1897).

Digitized by Google

Die Trennung der erhaltenen Mischkrystalle von l-Sorbose mit d-Tagatose gelang leicht durch Lösen in einem halben Teile heißen Wassers auf Zusatz von 5 Teilen Methylalkohol und 2 Tln. Anilin, nach der Methode von Lobry de Bruyn und van Ekenstein[1]), wobei sich zuerst l-Sorbose abscheidet; es ist aber sehr wohl möglich, daß die d-Tagatose in dem aus d-Galaktose erhaltenen Zuckergemisch bedeutend vorherrscht, da es offenbar viel schwieriger sein muß, diese niedrig schmelzende, bei 127°, und viel leichter lösliche Zuckerart aus Gemischen vollkommen abzuscheiden, als die sehr hoch schmelzende, bei 165°, und viel schwerer lösliche l-Sorbose.

2. *d-Galaktose und $^1/_{20}$ Äquivalent Calciumhydroxyd 47 Tage bei gewöhnlicher Temperatur.*

Eine kalte Lösung von 500 g d-Galaktose in 1500 ccm Wasser wurde, wie oben angegeben, langsam mit 3,89 g reinstem, fein gepulvertem Ätzkalk ($^1/_{20}$ Äquiv.) versetzt, und die verschlossen gehaltene Lösung dann 47 Tage lang, vom 18. Oktober bis 4. Dezember, im Laboratorium stehen gelassen. Die am Ende stark gelb gefärbte, alkalische Lösung zeigte $[\alpha]_D^{20} = +48°$; sie wurde mit 8,75 g krystallisierter Oxalsäure versetzt, das Filtrat dann bis zum Gesamtgewicht von 625 g bei 15 mm Druck eingedampft, und darauf heiß mit 600 ccm warmem Alkohol versetzt; es schieden sich beim Impfen, nach zweitägigem Stehenlassen, 244,9 g d-Galaktose-Krystalle, Schmelzp. 162—164°, $[\alpha]_D^{20} = +77{,}72°$, ab. Das wäßrig-alkoholische Filtrat, in üblicher Weise vom Lösungsmittel befreit, gab 270 g Zuckergemisch zurück, welches sich leicht in 500 ccm warmem, 90 prozentigem Alkohol auflöste, aus dem aber selbst beim Impfen keine Mischkrystalle von l-Sorbose und d-Tagatose sich abschieden ließen; vielmehr kam, nach zweitägigem Stehen, eine große Menge Sirup A heraus, dessen Gewicht durch Er-

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**, 5 (1900).

Digitized by Google

hitzen auf 50° bei 20 mm Druck — die übliche Methode — als 164 g bestimmt wurde; gefunden. $[\alpha]_D^{20°}$, bei c = 8,2, = + 20°, Zuckergehalt 70,5 Proz. Das alkoholische Filtrat enthielt noch 89 g Substanzen, die sich größtenteils in 360 ccm heißem Alkohol auflösten, und woraus sich, nach 24 Stunden langem Stehen, 33 g Gemisch B, $[\alpha]_D^{20°} = + 22°$, mit 59,8 Proz. Zuckergehalt abschieden.

Es fand dann durch Lösen der übrig bleibenden Zucker, 56 g, in $^1/_4$ Liter heißen Alkohols und darauffolgenden Zusatz von ebensoviel Essigäther eine weitere Zerlegung derselben in 23 g gefällten, halbfesten Sirup C, $[\alpha]_D^{20°} = + 24{,}46°$, Zuckergehalt 31,9 Proz., und in 30 g löslichen Sirup D, $[\alpha]_D^{20°} = + 18{,}5°$, Zuckergehalt 24 Proz. statt. Die gebildeten C_6-Saccharinsäurelactone können überhaupt nur in den C- und D-Fraktionen vorhanden sein; ihre Menge war offenbar sehr gering, denn 0,23 g der ersten Fraktion nahmen nach einstündigem Stehen mit 20 ccm $^n/_{10}$-Alkali nur 0,6 ccm $^n/_{10}$-Natriumhydroxyd auf, während 0,3 g der D-Fraktion, ebenso behandelt, 2,2 ccm $^n/_{10}$-Alkali aufnahmen, d. h. es waren nur 12 Proz. $C_6H_{10}O_5$-Lactone in dem zuletzt genannten Sirup vorhanden. Die weitere Untersuchung dieser vier Fraktionen A, B, C und D zeigte, daß, namentlich in den letzten drei Fällen, eine große Menge von Polysacchariden und Zuckerharzen vorhanden ist. Ein Vorversuch mit einem Zehntel der D-Fraktion, 3 g, gab, durch siebenstündige Acylierung bei 100° mit 14 ccm Essigsäureanhydrid, 4,6 g acylierte Öle, wovon 1 g braunes Harz sich nicht in heißem Äther auflöste. Die Hydrolyse der ätherlöslichen Öle, 3,7 g, durch achtstündiges Digerieren mit 35 ccm $^n/_{20}$-Schwefelsäure auf dem kochenden Wasserbade unter Rückfluß, gab 2,15 g Sirup mit $[\alpha]_D^{20°} = + 10{,}5°$ und 57,2 Proz. Zuckergehalt zurück. Die D-Fraktion bestand hiernach höchstens bis zu 30 Proz. aus Zuckerharzen; die direkte Hydrolyse der Hauptportion dieser Fraktion, 27 g, mit 10 Tln. $^n/_{20}$-Schwefelsäure nach der oben angegebenen, üblichen Methode gab jetzt

Digitized by Google

$[\alpha]_D^{20} = +13{,}45^0$ und 65,4 Proz. Zucker (auf 27 g Substanz berechnet), und es wurden dann endlich nach Beseitigung der Schwefelsäure mittelst Ätzbaryts bei Gegenwart von Essigsäure usw. 25 g polysaccharidfreie Zucker D zurückgewonnen. Die ganz analog ausgeführte Hydrolyse der anderen Fraktionen mit 10 Tln. $^n/_{20}$-Schwefelsäure ergab: Fraktion C — ursprünglich 23 g, $[\alpha]_D^{20} = +24{,}46^0$, mit 31,9 Proz. Zucker — zeigte jetzt $[\alpha]_D^{20} = +18{,}04^0$ und 79,3 Proz. Zucker (auf 23 g berechnet) und lieferte endlich wieder 21,5 g braunen Zuckersirup C zurück. Die B-Fraktion, 33 g, $[\alpha]_D^{20} = +22^0$, mit 59,8 Proz. Zucker, gab jetzt $[\alpha]_D^{20} = +18{,}2^0$ und 74,6 Proz. Zucker und schließlich wieder 31,5 g einfache Zuckerarten B zurück. Die größte Fraktion A, $[\alpha]_D^{20} = +20^0$, mit 70,5 Proz. Zucker, gab nun $[\alpha]_D^{20} = +19{,}8^0$ und 71,9 Proz. Zucker und am Ende wieder 164 g polysaccharidfreien Sirup A zurück. Bedenkt man nun, daß bei dieser achtstündigen Behandlung mit $^n/_{20}$-Schwefelsäure die delikaten 2- und 3-Ketohexosen zweifellos in geringer Menge zersetzt werden und ferner, daß wohl noch nicht alle vorhandenen Polysaccharide vollkommen hydrolysiert worden sind, so können die soeben angegebenen Resultate, namentlich mit den B-, C- und D-Fraktionen, nur als geradezu in überwältigender Weise entscheidend für die Gegenwart großer Mengen von Polysacchariden angesehen werden. Es wäre nur noch wünschenswert gewesen, daß ihre Hydrolyse zuerst mit $2^1/_2$ prozentiger Essigsäure und erst nachher mit $^n/_{20}$-Schwefelsäure ausgeführt worden wäre. Hierdurch müßte sich nämlich der Prozentsatz vorhandener Polysaccharide, welche a) durch Polymerisation bzw. b) durch Kondensation entstanden sind, sehr annähernd bestimmen lassen. Spezielle Versuche mit Lävulose und 40 Tln. $2^1/_2$ prozentiger Essigsäure haben gezeigt, daß bei zwölfstündigem Digerieren auf dem kochenden Wasserbade unter Rückfluß keine nachweisbare Färbung oder Zersetzung derselben eintrat, während bekanntlich hierbei Rohrzucker und die *nur* durch Poly-

Digitized by Google

merisation gebildeten Bis- und Tris-Osen (s. u.), schon innerhalb einer Stunde glatt in die Komponenten gespalten werden. Selbstverständlich muß sich auch ein bedeutender Unterschied in der Leichtigkeit der Hydrolyse der durch Kondensation gebildeten Polysaccharide zeigen, je nachdem ein β- oder γ-Glucosid vorliegt; eine Lösung von 5 g d-Lactose — wohl ein γ-Lactonhydrat — in 100 ccm $2^1/_2$ prozentiger Essigsäure konnte z. B. 5 Stunden lang in üblicher Weise ohne bemerkbare Hydrolyse erhitzt werden. Der Milchzucker bedarf sogar zu seiner vollständigen Hydrolyse 25 Stunden langen Erhitzens mit $^n/_5$-Schwefelsäure, denn ebenso langes Erhitzen desselben mit 5 Tln. $^n/_{20}$-Schwefelsäure ergab nur 73 Proz. Spaltung.

Die zurückgewonnenen, von Polysaccharid freien Fraktionen wurden nun in gewohnter Weise mit Brom und Wasser oxydiert. Die A-Fraktion gab 144 g Lacton-Zuckergemisch, $[\alpha]_D^{20} = -5^0$, zurück, woraus sich beim Lösen in 300 ccm 90 prozentigem Alkohol 29,7 g l-Sorbose-d-Tagatose-Mischkrystalle, $[\alpha]_D^{20} = +22{,}81^0$, mit 81,4 Proz. Zuckergehalt, abschieden. Das alkoholische Filtrat gab 113 g Gemisch, $[\alpha]_D^{20} = -12{,}5^0$, mit 31,7 Proz. Zucker- und 41,3 Proz. C_6-Lactongehalt, zurück; zwölfstündiges Digerieren desselben in wäßriger Lösung bei 60° mit überschüssigem, reinstem Calciumcarbonat löste 11,42 g desselben, entsprechend 49,1 g $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$, und gab dann im ganzen durch Umkrystallisieren aus Wasser 24,5 g reines d-galaktonsaures Calcium, woraus wieder der Schluß zu ziehen ist, daß die d-Talose nur in ganz geringer Menge in dem mittelst Calciumhydroxyds aus Galaktose erhaltenen Zuckergemisch vorhanden sein kann.

Die B-Fraktion lieferte nach Oxydation mit Brom 30,5 g Lacton-Zuckergemisch, $[\alpha]_D^{20} = -1^0$, leicht löslich in 50 ccm 90 prozentigen Alkohols, woraus sich beim Stehen 4,98 g l-Sorbose-d-Tagatose-Mischkrystalle, Schmelzpunkt 140°, $[\alpha]_D^{20} = +22{,}74^0$, abschieden. Das Filtrat gab 23 g Rückstand, $[\alpha]_D^{20} = -3{,}7^0$, mit 27,4 Proz. Zucker-

Digitized by Google

und 38,1 Proz. C_6-Lactongehalt, folglich war hierin auch noch eine bedeutende Menge von Zuckerharzen vorhanden.

Die C-Fraktion gab 21,4 g sehr harziges Lacton-Zuckergemisch, $[\alpha]_D^{20} = -6^0$, mit 15,75 g Zucker- und 42,02 Proz. C_6-Lactongehalt, zurück; dasselbe löste sich leicht in 50 ccm kaltem Sprit, gab aber selbst nach 4 Monate langem Stehen, mit Impfen, keine Spur von Sorbose-Tagatose-Mischkrystallen.

Die D-Fraktion, worin schon anfangs die Gegenwart von viel Zuckerharzen nachgewiesen wurde, lieferte nach Oxydation mit Brom 22 g dunkel gefärbtes Gemisch, $[\alpha]_D^{20} = +1{,}5^0$, mit 11,88 Proz. Zucker- und 53 Proz. $C_6H_{10}O_6$- bzw. $C_6H_{10}O_5$-Lactongehalt.

Schließlich seien hier noch die Ergebnisse von fünf kleinen Versuchen mit d-Galaktose und Calciumhydroxyd kurz zusammengestellt.

1. Eine verschlossene Lösung von 5 g Zucker und 0,1 g CaO ($^2/_{15}$ Äquiv.) in 125 ccm Wasser war nach 21 tägigem Stehen gelb gefärbt, zeigte $[\alpha]_D^{20} = +53{,}6^0$ und 82,5 Proz. Zucker; es waren noch 0,034 g $Ca(OH)_2$ in der Lösung vorhanden.

2. Ein genau wie 1. ausgeführter Versuch, nur wurde um die Hälfte weniger CaO ($^1/_{15}$ Äquiv.) angewandt, war am Ende der 21 Tage nur ganz schwach gelblich gefärbt, gab $[\alpha]_D^{20} = +66{,}4^0$, 85 Proz. Zucker und noch 0,0069 g $Ca(OH)_2$.

3. Eine verschlossene Lösung von 5 g Zucker und 0,050 g CaO ($^1/_{15}$ Äquiv.) in 25 ccm Wasser war nach 14 Tagen schwach gelblich gefärbt, gab $[\alpha]_D^{20} = +59{,}2^0$, 85 Proz. Zucker und noch 0,0175 g CaO, 35 Proz.

4. Eine Lösung von 5 g Zucker und 0,04 g CaO ($^1/_{20}$ Äquiv.) in 15 ccm Wasser war nach 41 Tagen gelb gefärbt, reagierte alkalisch, gab $[\alpha]_D^{20} = +56{,}6^0$ und 89 Proz. Zucker.

5. Eine Lösung von 10 g Zucker und 0,052 g CaO ($^1/_{30}$ Äquiv.) in 50 ccm Wasser war nach 163 Tagen, vom 23. April bis 3. Oktober, nicht im geringsten gefärbt,

Digitized by Google

reagierte völlig neutral, zeigte $[\alpha]_D^{20} = +69{,}4^0$ und 89,9 Proz. Zucker.

3. *d-Galaktose und Natriumcarbonat bzw. -bicarbonat.*

Alle von mir benutzten anorganischen Präparate — Natriumcarbonat und -bicarbonat, Calcium- und Bariumcarbonat, Calciumoxyd und Bariumhydroxyd — waren Kahlbaumsche Präparate mit Garantieschein; es wurde festgestellt, daß die Gegenwart selbst von großen Mengen Zuckerarten nicht im geringsten nachteilig wirkt bei der Titration einer wäßrigen Lösung von Natriumcarbonat bzw. -bicarbonat mit $^n/_{10}$-Säuren. Folglich konnte mit aller Schärfe festgestellt werden, daß Zuckerarten, die mehr als 60 Tage lang in solchen gesättigten, verschlossenen Lösungen vorhanden waren, keine Spur des Alkalis unter Saccharinsäurebildung aufnahmen. Trotzdem trat bei den Gliedern der d-Galaktosereihe, welche sich ja überhaupt unter allen Zuckerarten am empfindlichsten in dieser Hinsicht zeigen, noch eine deutliche Harzbildung bei der Behandlung mit Natriumcarbonat ein; sie ist aber schon äußerst gering bei der Anwendung von nur einem Äquivalent und kaum bemerkbar bei Gegenwart eines halben Äquivalents Carbonat.

Die Salzbildung bei den Zuckerarten mit Carbonaten bzw. wohl auch mit essigsaurem Kalk usw. ist überhaupt nur eine Frage der Temperatur, denn alle Pentosen und Hexosen reagieren langsam beim Erhitzen in konz. wäßriger Lösung auf dem kochenden Wasserbade unter Bildung von Saccharinsäuren und Harz, sogar bei Gegenwart von reinstem Calcium- bzw. Bariumcarbonat. Ferner findet unter diesen Umständen nicht nur eine gegenseitige Umwandlung der Glieder einer bestimmten Zuckerreihe statt, sondern die Olefindienole zerfallen bei dieser Temperatur zu Bruchstücken, denn es entstehen aus Hexosen auch noch C_3-, C_4-, C_5- neben den normalen C_6-Saccharinsäuren. Die folgenden Versuche sind in dieser Beziehung von Interesse.

Digitized by Google

1. Eine Lösung von 5 g d-Fructose in 50 ccm Wasser wurde mit 0,5 $CaCO_3$ unter Rückfluß 22 Stunden lang in einem zwischen 60—65° gehaltenen Bade erhitzt; zurückgewonnen 0,48 g $CaCO_3$. Das schwach gelbliche Filtrat enthielt Spuren von Calcium, gab $[\alpha]_D^{20} = -96°$ und 93 Proz. Zucker — mithin eine kaum nachweisbare Veränderung.

2. Eine Lösung von 10 g Lävulose aus Inulin [Schmelzpunkt 105—115°, $[\alpha]_D^{20} = -90{,}95°$, 93,3 Proz. Zucker] in 400 ccm Wasser und 1 g $CaCO_3$ ($^1/_3$ Äquiv.) wurde 13 Stunden lang unter Rückfluß auf dem kochenden Wasserbade erhitzt; es trat sehr bald Gelbfärbung ein und die Lösung war am Ende dunkel gelbrot. Gefunden 0,64 g $CaCO_3$, $[\alpha]_D^{20} = -55{,}8°$ und 84,7 Proz. Zucker.

3. Bariumcarbonat wirkt ebenfalls, *aber viel langsamer* als $CaCO_3$, auf Lävulose bei 100° ein — was beweist, daß ersteres Salz entgegen der herrschenden Ansicht jedenfalls bei höherer Temperatur schwerer in Wasser löslich sein muß. Eine Lösung von 10 g Lävulose in 400 ccm Wasser und 1 g $BaCO_3$ ($^2/_{11}$ Äquiv.) wurde, wie bei 2., unter Rückfluß 63 Stunden lang, in Perioden von 10 Stunden täglich, erhitzt; alles Carbonat war verschwunden, die Lösung reagierte sauer, war am Ende tiefrot gefärbt und gab $[\alpha]_D^{20} = -40°$, mit 71,5 Proz. Zucker.

4. Eine Lösung von 10 g d-Glucose in 400 ccm Wasser und 1 g $CaCO_3$ wurde 15 Stunden lang unter Rückfluß wie bei 2. erhitzt; gefunden 0,7 g $CaCO_3$. Die gelbe Lösung zeigte $[\alpha]_D^{20} = +20{,}5°$ und 90,9 Proz. Zucker

5. 10 g d-Mannose, 1 g $CaCO_3$ und 400 ccm Wasser, ebenso unter Rückfluß 66 Stunden, in Perioden von 10 Stunden täglich, erhitzt, war am Ende tiefrot gefärbt, gab 0,3 g $CaCO_3$, $[\alpha]_D^{20} = -4{,}0°$ und 81,5 Proz. Zucker.

6. 10 g d-Galaktose, 1 g $CaCO_3$ und 400 ccm Wasser, 15 Stunden lang unter Rückfluß auf dem kochenden Wasserbade erhitzt, gaben 0,7 g unlösliches $CaCO_3$, während die tief dunkelrot gefärbte Lösung $[\alpha[_D^{20} = +56{,}25°$ und 80,6 Proz. Zucker zeigte.

Digitized by Google

Der Hauptvorgang ist also offenbar, neben Bildung von Zuckerharz, Polysaccharid und Saccharinsäure, eine gegenseitige Umwandlung der Zuckerarten einer bestimmten Reihe; es wurden noch drei weitere Versuche mit d-Glucose, d-Fructose bzw. d-Galaktose ausgeführt, um festzustellen, daß wirklich auch eine geringe Spaltung derselben zu Bruchstücken eintritt. Die Lösungen wurden aber jetzt täglich 10 Stunden lang mittelst einer kleinen Flamme unter einem Drahtnetz stets unter Rückfluß im lebhaften Kochen gehalten; da die Resultate in allen drei Fällen ganz analog ausfielen, soll hier nur der Versuch mit d-Glucose vorgeführt werden.

7. 20 g Traubenzucker, 8 g $CaCO_3$ und 100 ccm Wasser gaben nach 35 Stunden 4,07 g unlösliches Calciumcarbonat, folglich waren $^5/_7$ Äquivalente $CaCO_3$ in Lösung gegangen. Die aus konz. wäßriger Lösung mit Alkohol gefällten, tief braun gefärbten Kalksalze, 11,72 g, enthielten 9,9 Proz. Calcium und gaben dann mit der berechneten Menge Oxalsäure 7,85 g harzigen Sirup, welcher bei der üblichen Acylierung usw. in 4,75 g Zuckerharze und in 2,9 g deacylierte Saccharine, $[\alpha]_D^{20} = +3{,}45^0$, zerlegt wurde. Titration von 0,29 g der letzteren benötigte 23 ccm $^n/_{10}$-Natriumhydroxyd zur Neutralisation, während sich 17,9 ccm für $C_6H_{10}O_5$ berechnet. Das wäßrig alkoholische Filtrat von den gefällten Kalksalzen gab 7,65 g optisch-inaktiven, dunkelgefärbten Sirup zurück, welcher beim Titrieren ein Gehalt von 52,3 Proz. Zucker ergab.

Während hiernach die Hexosen und wohl auch alle Pentosen langsam bei 100° unter Verharzung usw. von $CaCO_3$ bzw. $BaCO_3$ angegriffen werden, zeigten wiederholt mit der größten Sorgfalt nach H. und A. Eulers Vorschrift[1]) ausgeführte Versuche mit wäßrigen Formaldehydlösungen und $CaCO_3$ bzw. auch noch mit $BaCO_3$, daß selbst bei tagelangem Digerieren unter Rückfluß, indem zuletzt noch die Lösungen in lebhaftem Sieden

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 43—44 (1906).

Digitized by Google

mittelst einer keinen Flamme gehalten wurden, nicht die geringste Verzuckerung bzw. Gelbfärbung eintrat. Das von H. u. A. Euler angewandte Calciumcarbonat enthielt offenbar Calciumhydroxyd oder Magnesiumcarbonat. Ferner wird es nach dem eben Mitgeteilten ohne weiteres klar, weshalb mittelst Blei- bzw. Calciumhydroxyds dargestellte Formose sich immer mehr und mehr gelb färbt und einen um so niedrigen Gehalt an Zucker zeigt, je länger sie in Berührung mit dem Alkali bleibt.

Es sollen nun die wesentlichen Resultate von drei Versuchen mit d-Galaktose und wäßrigem Natriumcarbonat angeführt werden.

1. Eine verschlossen gehaltene Lösung von 30 g d-Galaktose und 14,32 g Natriumcarbonat (1,62 Äquiv.) in 75 ccm Wasser wurde 62 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen; die auf 500 ccm gebrachte Lösung war am Ende gelbrot gefärbt, gab $[\alpha]_D^{20} = +49{,}7^0$ und 80 Proz. Zucker; 5 ccm derselben brauchten 26,9 ccm $^n/_{10}$-Chlorwasserstoff zur genauen Neutralisation (Methylorange als Indicator), folglich waren noch 14,27 g Na_2CO_3 in der Gesamtlösung vorhanden. Dieselbe wurde nun durch Zusatz von normaler Schwefelsäure exakt neutralisiert, das Wasser dann in gewohnter Weise durch Destillation bei 15—20 mm Druck entfernt, der Rückstand in 50 ccm Wasser gelöst und das vorhandene Glaubersalz, 16,43 g, berechnet 19 g, durch Zusatz von Alkohol gefällt. Das wäßrig alkoholische Filtrat gab 31,2 g, Spuren Na_2SO_4 enthaltende Zucker, zurück, welche nach fünfstündiger Hydrolyse auf dem siedenden Wasserbade unter Rückfluß mit 200 ccm $2^1/_2$ prozentiger Essigsäure $[\alpha]_D^{20} = +49{,}17^0$ und 83,3 Proz. Zucker zeigten; es waren also zweifellos Polysaccharide vorhanden, obwohl es noch zweifelhaft ist, ob hierdurch eine vollständige Hydrolyse derselben stattfand. Die Lösung wurde nun durch Destillation bei 15 mm Druck von Wasser und Essigsäure völlig befreit und der Rückstand dann in

Digitized by Google

gewohnter Weise mit 27 g Brom und Wasser oxydiert. Die endlich auf 500 ccm gebrachte Lösung gab $[\alpha]_D^{20} = -23{,}33^0$ und 23,8 Proz. Zucker bzw. 42,7 Proz. $C_6H_{10}O_6$-Lactone und hinterließ beim Abdestillieren 28,8 g Rückstand. Derselbe nahm beim achtstündigen Digerieren in wäßriger Lösung bei 60° 3,35 g $CaCO_3$ auf und lieferte dann nach dem Eindampfen unter 15 mm Druck durch Krystallisation 15,57 g Calcium-d-galaktonat, $(C_6H_{11}O_7)_2$-$Ca\,4H_2O$, entsprechend 11,08 g $C_6H_{10}O_6$, während sich im ganzen nur 12,84 g $C_6H_{10}O_6$ aus der oben angegebenen Titration berechnet; das Salz wurde ferner noch in 9,27 g zwischen 100° und 110° schmelzendes d-Galaktonsäure-γ-lacton übergeführt. Hiernach kann ohne weiteres ebenfalls der Schluß gezogen werden, daß Galaktose fast der einzige Aldosezucker ist, der in dem mittelst Carbonats erhaltenen Aldo-Ketosegemisch vorhanden war.

2. Eine verschlossene Lösung von 25 g d-Galaktose und 7,16 g Na_2CO_3 (1 Äquiv.) in 75 ccm Wasser war, nach 75 Tage langem Stehen im Laboratorium, deutlich gelb gefärbt, zeigte $[\alpha]_D^{20} = +54^0$ und 88,5 Proz. Zucker.

3. Ein genau wie 2. ausgeführter Versuch, nur wurde um die Hälfte weniger Na_2CO_3, 3,58 g, angewandt, gab, nach 75 Tagen, eine kaum bemerkbare Gelbfärbung, $[\alpha]_D^{20} = +60^0$ und 89,3 Proz. Zucker.

Nach den früheren Versuchen von Lobry de Bruyn und van Ekenstein[1]) wirkt Kaliumbicarbonat bei 20° auf Zuckerarten unter Umlagerung ein — was wohl auf die Gegenwart von sekundärem Salz in dem angewandten Reagens zurückzuführen ist, denn (4.) eine verschlossen gehaltene Lösung von 30 g d-Galaktose und 41,46 g $KHCO_3$ (2,65 Äquivalente) in 200 ccm Wasser war nach 62 Tagen nur schwach gelblich gefärbt und zeigte $[\alpha]_D^{20} = +78{,}33^0$; 5 ccm der auf 500 ccm gebrachten Lösung brauchten 41,5 ccm $^n/_{10}$-Chlorwasserstoff, anstatt 41,7 ccm berechnet, zur exakten Neutralisation des noch vorhandenen Bicarbonats. Die Hauptflüssigkeit wurde

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 206 (1895).

Digitized by Google

nun mit der berechneten Menge normaler Schwefelsäure neutralisiert und hieraus dann endlich 35,25 g K_2SO_4, berechnet 36,3 g, und 27,22 g reine d-Galaktose, Schmelzpunkt 161—164°, zurückgewonnen; die Mutterlaugen, 2—3 g, enthielten noch krystallisierbaren Zucker.

d-Galaktose und Calciumacetat. Wie schon oben bemerkt, werden Zuckerarten bei Gegenwart von essigsaurem Kalk bzw. wohl auch bei der Anwesenheit einer grenzenlosen Anzahl von Kalksalzen anderer organischer Säuren weder enolisiert noch verharzt, sondern langsam und ausschließlich durch Polymerisation in die entsprechenden Bi- und Trisaccharide übergeführt, welche dann, auf Grund ihrer außerordentlich leichten Spaltung, selbst durch verdünnte Essigsäure, völlig glatt in die ursprünglich angewandte Zuckerart zurückgeführt werden können. Die folgenden zwei Versuche mit d-Galaktose, bzw. mit einem Gemisch gleicher Teile d-Galaktose und d-Glucose, sind daher ohne weiteres verständlich.

1. Eine verschlossen gehaltene Lösung von 30 g d-Galaktose und 33 g essigsaurem Kalk (nach einer Analyse 32,91 Proz. CaO enthaltend, 2,5 Äquivalente) in 200 ccm Wasser war, nach 62 Tage langem Stehen, schwach gelblich gefärbt, zeigte $[\alpha]_D^{20} = +81{,}7°$ und *nur* 65,66 Proz. Zucker. Die Lösung wurde mit 24,4 g krystallisierter Oxalsäure versetzt, 5 Stunden lang unter Rückfluß auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, das Wasser im Filtrate dann dreimal bei 15—20 mm Druck abdestilliert, d. h. bis auch alle Essigsäure übergegangen war. Der Rückstand, 30,5 g, hatte sich schon von selbst vollkommen in eine feste krystallinische Masse umgewandelt; $[\alpha]_D^{20}$ war jetzt nur $+78{,}33°$, aber der Zuckergehalt war auf 92,6 Proz. gestiegen. Es wurden, durch Umkrystallisation aus Wasser und Alkohol, wie oben angegeben, in zwei Fraktionen 26,05 g absolut reine d-Galaktose, Schmelzp. 162—164°, zurückgewonnen; der Rest wog 4 g und erstarrte ebenfalls noch vollständig im Destillierkolben.

Digitized by Google

2. Eine verschlossen gehaltene Lösung von 12,5 g d-Galaktose, 12,5 g d-Glucose und 33 g essigsaurem Kalk (3 Äquiv.) in 200 ccm Wasser war nach 64 Tagen schwach gelblich gefärbt, zeigte $[\alpha]_D^{20} = +67{,}4^0$ und 74,07 Proz. Zucker; ein ganz analog mit 25 g d-Glucose ausgeführter Versuch (s. u.) gab $[\alpha]_D^{20} = +54{,}4^0$ und 82,1 Proz. Zucker. Die Natur und Anzahl der in allen Fällen durch Polymerisation gebildeten Poly-Osen sich läßt selbstverständlich nur durch weitere Versuche, die schon im Gange sind, feststellen.

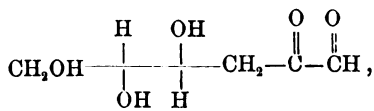
5. *d-Galaktose und Bleihydroxyd bzw. essigsaures Blei.* Wie schon in der Einleitung IV erwähnt, haben Lobry de Bruyn und van Ekenstein ihre sogenannte Galtose fast ausschließlich durch einstündiges Digerieren einer 20 prozentigen d-Galaktoselösung mit $^1/_7$ Äquivalent Bleihydroxyd bei 100° dargestellt; es findet hierbei, in Vergleich mit den oben mitgeteilten, bei 70° sowie bei 20° ausgeführten Versuchen mit Calciumhydroxyd bzw. Natriumcarbonat, eine ganz auffallende Änderung in der spezifischen Drehung und in dem Zuckergehalt der Lösung statt, denn $[\alpha]_D^{20}$, bzw. der Zuckergehalt, fiel auf $+23^0$ bzw. 65—66 Proz.[1]) Lobry de Bruyn und van Ekenstein betonen ferner, daß hierin außer d-Talose und unveränderter Galaktose, welch letztere nachträglich durch Gärung beseitigt wurde, nur Galtose vorhanden war: die schön krystallisierenden 2-Ketohexosen, l-Sorbose und d-Tagatose, wurden scheinbar nicht gebildet.

Nun zeigten spezielle Versuche über die relative Alkalinität von Calciumcarbonat und Bleihydroxyd folgendes: je 0,1 g Substanz wurde unter Umschütteln mit 100 ccm Wasser eine halbe Stunde lang auf dem siedenden Wasserbad digeriert. Die so erhaltenen Lösungen reagierten in beiden Fällen alkalisch gegen Lackmus und Methylorange, aber *nur* die Calciumcarbonatlösung

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas. 16, 270 (1897).

Digitized by Google

zeigte sich sowohl in der Kälte, als auch noch stärker in der Wärme, alkalisch gegen Phenolphthalein. Folglich muß ihre Hydroxylionkonzentration bedeutend größer sein als diejenige der wäßrigen Bleihydroxydlösung. Nun wirkt wäßriges Calciumcarbonat, selbst nach 22 stündigem Digerieren bei 60°, in keiner nachweisbaren Weise auf die sehr delikate Lävulose ein; es findet selbst bei längerem Digerieren wäßriger Lösungen von d-Fructose bzw. d-Galaktose mit $CaCO_3$ auf dem kochenden Wasserbade (s. o.) nur eine äußerst langsame Veränderung statt. Da nun Bleihydroxyd, bzw. auch normales essigsaures Blei, Bleichlorid usw., schon bei 60° auf wäßrige Lösungen von Lävulose, Dextrose und Galaktose einwirken, so bin ich zur festen Überzeugung gekommen, daß hierbei, gerade wie bei der Einwirkung von essigsaurem Kalk (s. o.), unmöglich eine Enolisierung der Zuckerarten eintreten kann, und folglich ist hier eine gegenseitige Umwandlung der sechs Glieder der d-Galaktose- bzw. der d-Glucosereihe absolut ausgeschlossen. Bleihydroxyd, Bleichlorid, essigsaures Blei, sowie überhaupt ganz allgemein alle Schwermetallsalze können aber mit wäßrigen Lösungen von Zuckerarten, in Gegensatz zu essigsaurem Kalium, Calcium u. a. dgl. m. unter Bildung von wenig ionisierten Bleisalzen usw. reagieren. Es sind deshalb, wie schon in der Einleitung IV diskutiert, bei der Einwirkung von Bleihydroxyd und Bleisalzen auf d-Galaktoselösungen außer einer bis jetzt nicht entdeckten Polymerisation bzw. Kondensation zu Polysacchariden, nur drei Möglichkeiten vorhanden, 1. eine gegenseitige Umwandlung von d-Galaktose und d-Talose, 2. eine Bildung von d-Galaktose-d-Talose-Zuckerharzen, 3. eine Überführung dieses Zuckerpaares in das *nicht gärfähige* ortho-d-Galaktoson A.



welches hiernach mit Lobry de Bruyn und van Eken-

Digitized by Google

steins Galtose identisch sein muß; diese Substanz muß, selbst durch ganz verdünntes Ätzalkali[1]), durch eine Benzilsäureumlagerung in die bekannten α- und β-d-Galaktometasaccharinsäuren[2]) übergeführt werden. Die vier folgenden Versuche mit Bleihydroxyd bzw. essigsaurem Blei und d-Galaktose sind deshalb in dieser Hinsicht ganz besonders interessant; sie sind aber selbstverständlich nur als *Vorläufer* einer erschöpfenden Untersuchung in dieser Richtung zu betrachten.

1. Eine Lösung von 25 g d-Galaktose in 650 ccm Wasser wurde mit 2 g Bleihydroxyd, aus basischem Bleiacetat und Ätzkali dargestellt[3]), 8 Stunden lang auf dem siedenden Wasserbade unter Rückfluß erwärmt; es trat starke Zuckerharzbildung ein, die Lösung und der Niederschlag waren am Ende tief dunkelrot gefärbt, $[\alpha]_D^{20} = + 26{,}33^0$ mit 70,4 Proz. Zucker.

2. Eine Lösung von 10 g Zucker in 50 ccm Wasser und 1 g Bleihydroxyd ($^1/_7$ Äquiv.) wurde ebenso $5^1/_2$ Stunden lang erhitzt und gab, nach Beseitigung des Bleis durch Zusatz von 0,5 g Oxalsäure, $[\alpha]_D^{20} = + 19^0$ Es trat ebenfalls starke Verharzung ein.

3. Eine Lösung von 20 g Zucker in 40 ccm Wasser wurde 18 Stunden lang in einem zwischen 60° und 70° gehaltenen Bade erhitzt, indem 0,1 g Bleihydroxyd fünfmal: anfangs und dann nach 1, 2, 6 und 16 Stunden hinzugesetzt wurde. Es trat aber immer noch bedeutende Harzbildung ein und die dunkelrot gefärbte Lösung gab $[\alpha]_D^{20} = + 56^0$ und 79 Proz. Zucker.

4. Eine Lösung von 5 g d-Galaktose, 5,5 g krystallisierten, normalem essigsauren Blei, $Pb(C_2H_3O_2)_2$, $3H_2O$, in 50 ccm Wasser, wurde 96 Stunden lang fortwährend Tag und Nacht in einem zwischen 50° und 60° gehaltenen Bade erwärmt. Es trat am Ende Rotfärbung der Lösung ein und es hatte sich eine kleine Menge eines rotbraunen

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**, 271—272 (1896).
[2]) Diese Annalen **376**, 72—82 (1910).
[3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**, 309 (1898).

Digitized by Google

Niederschlags abgeschieden. Das Blei wurde nun mittelst Schwefelwasserstoffs in der Kälte entfernt, das Wasser und namentlich auch die Essigsäure dann völlig aus dem wenig gefärbten Filtrat durch dreimaliges Abdestillieren bei 15—20 mm Druck beseitigt. Der Rückstand wog 4,55 g, gab $[\alpha]_D^{20}$, bei c = 4,55, = + 44,3° und nur 71,8 Proz. Zuckergehalt. Eine verdünnte, wäßrige Lösung von 0,455 g Substanz verbrauchte, nach einstündigem Stehenlassen mit 20 ccm $^n/_{10}$-Alkali (verschlossen bei 20°), 4,5 ccm desselben, woraus sich die Gegenwart von 16 Proz. ortho-d-Galaktoson A berechnet! Höchstwahrscheinlich wird man noch viel günstigere Resultate bei der Anwendung von basischem Bleiacetat bei 30—40° erhalten.

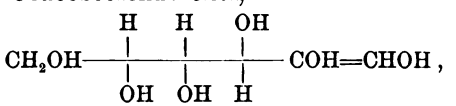
B. *Die gegenseitige Umwandlung der sechs Glieder der d-Glucosereihe: d-Glucose, d-Mannose, d-Fructose, d-Pseudofructose, α- und β-d-Glutose.*

Vorläufige Versuche mit 33 prozentigen Zuckerlösungen bei Gegenwart von $^1/_6$ Äquivalent Ätzkalk bzw. Ätzbaryt zeigten, daß hierin, nach 40 Tage langem Stehen, ganz gleich ob man Lävulose, Mannose oder Traubenzucker anwendet, Geichgewicht bei $[\alpha]_D^{20} = + 2°$ bis + 3° eintritt. Die Lösungen waren durch Zuckerharzbildung tiefrot gefärbt, ergaben bei der Titration 80 Proz. Zucker und enthielten noch ungefähr ein Drittel des angewandten Alkalihydroxyds. Es war aber unmöglich, die etwa zu einem Neuntel gebildeten C_6-saccharinsauren Salze aus wäßriger Lösung durch wiederholte Fällung mit Alkohol zuckerfrei abzuscheiden, weil eine große Menge von sehr schwer in wäßrigem Alkohol löslichen, teilweise festen Polysacchariden, neben Zuckerharzen, auch vorhanden waren; dasselbe gilt sogar auch für Versuche, wo die Zuckerarten bei 70° z. B. drei- oder viermal mit je $^1/_{30}$ oder $^1/_{40}$ Äquivalent Ätzkalk bis zum Neutralwerden je eine Stunde lang erhitzt wurden.

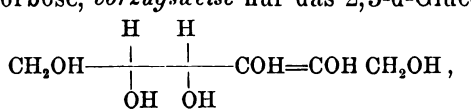
Namentlich interessant und wichtig war auch noch

Digitized by Google

die Untersuchung des aus d-Mannose bzw. d-Fructose gewonnenen Hauptzuckergemisches, welches sich in viel absolutem Alkohol auflöste und höchstens ganz wenig saccharinsaure Salze enthielt; das Studium der hieraus mit Brom und Wasser gebildeten Aldonsäuren zeigte, daß nur d-Glucon- und d-Mannonsäure, und zwar im Verhältnis von ungefähr fünf zu eins, vorlagen — was offenbar *nur* dadurch erklärt werden kann, daß das gemeinsame 1,2-d-Glucoseolefindienol,



Wasser durch Addition an beiden *verschiedenen, aktiven* Modifikationen[1]) asymmetrisch, d. h. in durchaus ungleichem Maßstabe, aufnimmt. Die Abwesenheit der theoretisch auch noch denkbaren d-Allon- und d-Latonsäure unter den entstandenen Aldonsäuren beruht auf der Tatsache, daß d-Pseudofructose, ganz analog wie d- und l-Sorbose, *vorzugsweise* nur das 2,3-d-Glucosedienol,



bildet, welches sie gemeinsam mit Lävulose und α- und β-d-Glutose besitzt. Namentlich wichtig ist endlich auch noch die Tatsache, daß das spezifische Drehungsvermögen des ursprünglich mittelst Ätzalkalis usw. erhaltenen Zuckergemisches, nach der Hydrolyse mit $^{n}/_{20}$-H_2SO_4, immer ein ganz auffallendes Sinken, von 10—15° nach links zeigt, welches in Zusammenhang mit der hierdurch hervorgerufenen Erhöhung des Zuckergehalts der Lösung ganz entschieden auf die Gegenwart von Rohrzucker hindeutet. Es sollen aber hier unter den sehr vielen mit d-Mannose, d-Fructose bzw. d-Glucose und Alkalihydroxyden ausgeführten Versuchen nur drei etwas ausführlicher angeführt werden, wodurch das soeben kurz Erwähnte experimentell festgestellt wird.

[1]) Journ. amer. chem. Soc. **30**, 649—650 (1908).

Digitized by Google

1. *d-Glucose und dreimal $^1/_{30}$ Äquivalent Calciumhydroxyd bei 70°.* Eine kalte Lösung von 100 g d-Glucose, Schmelzp. 154°, $[\alpha]_D^{20} = +52{,}5°$, in 500 ccm Wasser wurde, unter Umschütteln, mit 0,52 g Calciumoxyd ($^1/_{30}$ Äquiv.) versetzt und, sobald alles gelöst war, in einem bei 70° gehaltenen Bade eine Stunde lang erhitzt, wobei jede Spur von Calciumhydroxyd verschwand; diese Operation wurde dreimal wiederholt. Die am Ende stark dunkelrot gefärbte, neutrale Lösung zeigte $[\alpha]_D^{20} = +2{,}4°$; es wurde durch Abdestillieren des Wassers bei 15 mm Druck, zweimalige Fällung des Rückstands aus konz. wäßriger Lösung mit Alkohol usw. schließlich eine Zerlegung in (a) 90 g Zuckergemisch, $[\alpha]_D^{20} = +7{,}3°$, löslich in viel absolutem Alkohol mit nur 0,22 Proz. CaO-Gehalt; und in (b) 6,78 g dreimal gefällte, mit Knochenkohle entfärbte, im Vakuum getrocknete, braune, feste Kalksalze, mit 11,25 Proz. CaO-Gehalt erreicht. Die (b)-Salze gaben dann mit 1,664 g Oxalsäure usw. 4,4 g alkohollöslichen Sirup, $[\alpha]_D^{20} = +10°$, mit 25 Proz. Zucker und 73,2 Proz. $C_6H_{10}O_5$-Gehalt, nebst 0,7 g unlöslichem, harzigen Sirup, $[\alpha]_D^{20} = +12{,}5°$, mit 42,5 Proz. Zucker und 18,74 Proz. C_6-Saccharingehalt. Die übliche Oxydation des Zuckergemisches (a), 90 g, mit 100 g Brom und 786 ccm Wasser gab, nach 7 Tagen usw., bei c = 9, $[\alpha]_D^{20} = -13{,}7°$ bzw. 32,5 Proz. Zucker und 54,6 Proz. $C_6H_{10}O_6$-Lactone. Die Lösung wurde deshalb in der Kälte mit 7,73 g CaO langsam unter Umschütteln versetzt, wobei nach kurzer Zeit neutrale Lösung eintrat. Der in üblicher Weise von Wasser befreite Rückstand wurde, durch zweimalige Fällung aus konz. wäßriger Lösung mit Alkohol, schließlich in 34,65 g Ketosezucker, $[\alpha]_D^{20} = -41{,}65°$, und in 63 g Kalksalze zerlegt. Die Ketosen lösten sich leicht in 100 ccm heißen absoluten Alkohols auf und es schieden sich hieraus, nach viertägigem Stehen, 13,7 g Ölgemisch, $[\alpha]_D^{20} = -44{,}7°$, ab, während das Filtrat beim Impfen und längerem Stehenlassen nur 1,92 g krystallisierte Lävulose, Schmelzp. 108—115°, $[\alpha]_D^{20} = -89°$, gab. Es wurden

Digitized by Google

deshalb die Hauptportionen, im ganzen 30,45 g, durch nochmalige Oxydation mit 25 g Brom und 200 g Wasser völlig von Aldosen befreit. Die nach 7 Tagen usw. zurückgewonnene, auf 500 ccm gebrachte Lösung zeigte, bei der Annahme von c = 6, $[\alpha]_D^{20} = -39{,}5^0$ bzw. 67,5 Proz. Zucker und 25 Proz. C_6-Lactone; sie wurde deshalb kalt mit 1,185 g CaO behandelt und die hierdurch gebildeten Kalksalze, 10 g, in üblicher Weise von den Ketosezuckern, 20,3 g, $[\alpha]_D^{20} = -48{,}6^0$ g, getrennt. Letztere gaben, in 5 Tln. Alkohol aufgelöst, beim Impfen und längeren Stehen eine große Menge wohl von Lävulosekrystallen, welche bis jetzt noch nicht abfiltriert worden sind.

Die zweimal gefällten C_6-Kalksalze, 63 g, nochmals aus wäßriger Lösung in einem Mörser mit Alkohol usw. abgeschieden, wogen, nach dem Trocknen über H_2SO_4 im Vakuum, 53,46 g, gaben $[\alpha]_D^{20} = +4{,}56^0$ und beim Glühen 11,76 Proz. CaO. Die Hauptportion lieferte dann, mit 14,1 g Oxalsäure usw., 39,7 g Lactonsirup, $[\alpha]_D^{20} = +18^0$, worin nur eine ganz geringe Menge Zucker — weit unter 5 Proz. — vorhanden war. Dieser nahm in wäßrißer Lösung nach 5stündigem Digerieren bei 100° 52,15 g Cinchonin auf und gab dann, beim Umkrystallisieren aus Alkohol, in zwei Fraktionen 64,8 g reines d-gluconsaures Cinchonin, Schmelzp. 189°, entsprechend 23 g $C_6H_{10}O_6$. Die aus den gummiartigen alkohollöslichen Cinchoninsalzen mittelst Ätzbaryts, nebst 8,15 g Cinchonin, zurückgewonnenen Lactone, 9,53 g, $[\alpha]_D^{20} = +31{,}4^0$, wurden mit je 9,5 ccm Alkohol und Phenylhydrazin homogen gemischt und lieferten nach 24 Stunden 8,25 g rohes d-Mannonsäurehydrazid, Schmelzp. 200—205°, bzw. bei seiner Hydrolyse mit 10 g Ätzbaryt usw. 3,85 g rohes d-Mannonsäurelacton, $[\alpha]_D^{20} = +47^0$, woraus endlich, mittelst Brucin, fast ausschließlich das bei 212° schmelzende Brucin-d-mannonat erhalten wurde. Das alkoholische Filtrat enthielt nur noch 5,7 g gummiartige Hydrazide, welche bei ihrer Hydrolyse schließlich 2,7 g

Digitized by Google

Lactonsirup, $[\alpha]_D^{20} = +11^0$, gaben, worin es mir nicht gelang eine weitere bestimmte Substanz aufzufinden.

Bedenkt man nun, daß das ursprünglich mit Brom und Wasser oxydierte Zuckergemisch nicht völlig frei von saccharinsauren Kalksalzen war, und ferner, daß wohl auch eine minimale Oxydation der Ketosen bei der Halogenbehandlung kaum zu vermeiden ist und daß trotzdem über 90 Proz. der erhaltenen Säuren wirklich als d-Glucon- und d-Mannonsäure identifiziert worden sind, so glaube ich mich berechtigt zu schließen, daß d-Allose und d-Latose nicht in dem ursprünglich mit Kalk erhaltenen Zuckergemisch der d-Glucosereihe vorhanden waren; die Richtigkeit dieses Schlusses wird selbstverständlich durch weitere Versuche streng geprüft werden.

2. *d-Fructose und* $^1/_{20}$ *Äquiv. Calciumhydroxyd 49 Tage bei gewöhnlicher Temperatur.*

Eine kalte Lösung von 200 g Lävulose in 600 ccm Wasser wurde in üblicher Weise mit 1,556 g CaO ($^1/_{20}$ Äquiv.) versetzt und dann verschlossen 49 Tage lang stehen lassen. Die am Ende gelb gefärbte, stark alkalische Lösung zeigte $[\alpha]_D^{20} = -33{,}75^0$; sie wurde mit der berechneten Menge Oxalsäure versetzt und das Wasser aus dem Filtrat bei 15 mm Druck entfernt. Der Rückstand, 214 g, löste sich in 500 ccm heißem 90prozentigen Alkohol auf; es schied sich hieraus nach 24stündigem Stehen 33 g öliges Zuckergemisch C, $[\alpha]_D^{0} = -18{,}2^0$, mit 80,4 Proz. Zuckergehalt. Die anderen Zucker wurden dann durch Lösen in $^1/_2$ Liter heißem absoluten Alhohol und Stehenlassen in 87 g sich abscheidendes Zuckergemisch B, $[\alpha]_D^{20} = -18{,}7^0$, mit 62,5 Proz. Zuckergehalt, und in 79,5 g löslichen Zucker A, $[\alpha]_D^{20} = -29{,}2^0$, mit 70,4 Proz. Zuckergehalt, zerlegt.

Die Hydrolyse der farblosen C-Fraktion mit 10 Tln. $^n/_{20}$-H_2SO_4 ($7^1/_2$ stündiges Digerieren auf dem siedenden Wasserbade) gab $[\alpha]_D^{20} = -25^0$ und 85,5 Proz. Zucker: der Zuckergehalt ist hiernach um 5 Proz. gestiegen und

Digitized by Google

das spezifische Drehungsvermögen um 7° gesunken. Zusatz von mehr Schwefelsäure, so daß die Lösung auf $^n/_5$ normal gebracht wurde, und darauffolgende, weitere sechsstündige Hydrolyse bei 100° gab $[\alpha]_D^{20} = -16{,}7°$ und 71,76 Proz. Zucker — was zeigt, daß hierdurch eine bedeutende Zersetzung der delikaten 2- und 3-Ketohexosen stattfand.

Die Hydrolyse der farblosen B-Fraktion ist versehentlich mit 10 Tln. normaler Schwefelsäure ausgeführt worden, wobei aber nur 2 Stunden lang auf dem kochenden Wasserbade erhitzt wurde; gefunden $[\alpha]_D^{20} = -17{,}2°$ mit 83,5 Proz. Zucker, d. h. es fand trotzdem eine Steigung des Zuckergehaltes der Lösung um 21 Proz. statt, wodurch die Gegenwart von Polysacchariden zweifellos festgestellt wird. Die Hydrolyse der A-Fraktion, 79,5 g, durch $7^1/_2$ stündiges Digerieren mit 10 Tln. $^n/_{20}$-H_2SO_4 gab $[\alpha]_D^{20} = -31{,}4°$ und 79,4 Proz. Zucker.

3. *d-Glucose und $^1/_{20}$-Äquivalent Calciumhydroxyd 49 Tage bei gewöhnlicher Temperatur.*

Ein ganz analog wie 2. mit 500 g d-Glucose, 1500 ccm Wasser und 3,89 g CaO ($^1/_{20}$ Äquiv.) ausgeführter Versuch war nach 49 Tagen gelb gefärbt und stark alkalisch; $[\alpha]_D^{20} = +11°$. Die Lösung wurde mit 8,75 g Oxalsäure versetzt, das Wasser aus dem Filtrat in üblicher Weise entfernt und der Rückstand, 508 g, in 1250 ccm heißem, 90 prozentigem Alkohol unter nachherigem Zusatz von 50 ccm Wasser gelöst. Hieraus schied sich dann langsam beim Impfen und Aufbewahren unter Rückfluß in einem anfangs bei 40° gehaltenen und zum Schluß auf 26° gebrachten Bade eine große Menge fast reiner Krystalle von d-Glucose, 118,38 g, Schmelzp. 140—154°, $[\alpha]_D^{20} = +51{,}3°$, ab. Die übrigen Zucker, 380 g, in 100 ccm heißem Wasser gelöst, gaben auf Zusatz von 800 ccm Alkohol zuerst eine sirupöse Abscheidung, die sich aber allmählich beim Stehen unter zeitweiligem, gelindem Erwärmen vollkommen in eine feste Masse von Traubenzuckerkrystallen II, 48,3 g, Schmelzp. 140—150°, $[\alpha]_D^{20} =$

Digitized by Google

+ 50,4°, umwandelte. Der Rest, 345 g, löste sich klar in einem Liter heißen, absoluten Alkohols auf; es schieden sich hieraus dann beim Stehen 183 g Zuckersirup ab, welcher später leider durch einen Unfall verloren ging. Die noch in dem Alkohol gelöst gebliebenen Zucker wogen anderseits 157 g, zeigten $[\alpha]_D^{20} = -3{,}2°$ und nur 52,4 Proz. Zucker; die $7^1/_2$ stündige Hydrolyse derselben mit 10 Tln. $^n/_{20}$-H_2SO_4 gab jetzt $[\alpha]_D^{20} = -15{,}5°$ und 84,4 Proz. Zucker! $[\alpha]_D^{20}$ ist also um 12,3° gesunken, während der Zuckergehalt der Lösung um 32 Proz. gestiegen ist — ein Resultat, welches offenbar ganz entschieden auf die Gegenwart von Rohrzucker in dieser Fraktion hindeutet.

Die folgenden zwei weiteren Versuche mit d-Glucose bzw. d-Fructose und $^1/_{30}$ Äquiv. Calciumhydroxyd zeigen, daß Traubenzucker selbst bei 163 Tagen Stehens wenig, die Lävulose dagegen noch in bedeutender Weise verändert wird; da l-Sorbose bzw. d-Pseudofructose bei Gegenwart von Ätzalkalien vorzugsweise nur das 2,3-d-Galaktosedienol bzw. 2,3-d-Glucosedienol liefern, so ist namentlich bei der Anwesenheit von besonders geringen Mengen Ätzalkalis theoretisch noch bei der Lävulose bzw. bei der d-Tagatose eine *leichtere* Bildung des 2,3-Olefindienols im Vergleich mit dem entsprechenden 1,2-Olefindienol möglich. Die Folge hiervon wäre dann selbstverständlich eine Beschränkung des Gleichgewichts auf die vier 2- und 3-Ketohexosen der d-Glucose- bzw. d-Galaktosereihe (man vergleiche auch das unten beschriebene Verhalten der Lävulose gegen essigsauren Kalk).

4. Eine verschlossen gehaltene Lösung von 10 g Traubenzucker und 0,052 g CaO ($^1/_{30}$ Äquiv.) in 50 ccm Wasser blieb nach 163 Tagen völlig farblos, aber jede Spur von Calciumhydroxyd war verschwunden; gefunden $[\alpha]_D^{20} = +35{,}73°$ mit 96,1 Proz. Zucker.

5. Ein genau wie 4. mit 10 g Lävulose usw. ausgeführter Versuch war nach 163 Tagen deutlich gelb gefärbt und völlig neutral; gefunden $[\alpha]_D^{20} = -32{,}5°$ mit 93,3 Proz. Zucker.

Digitized by Google

6. *d-Glucose und ein Äquivalent 0,686 n-Ammoniak.* Dieser Versuch war von ganz besonderem Interesse um festzustellen, ob verdünntes Ammoniak ausschließlich als Alkalihydroxyd auf Zuckerarten einwirkt oder ob die vorhandenen Olefindienole unter teilweiser Aufnahme von Ammoniak anstatt Wasser auch allmählich unter Bildung von Substanzen wie d-Glucosamin, Iso-d-glucosamin u. a. dgl. m. reagieren werden. Es wurden 24,5 g Traubenzucker in der Kälte in 200 ccm 0,686 n-Ammoniak, ein Äquivalent, aufgelöst und verschlossen 74 Tage lang stehen gelassen. Die Lösung war am Ende gelb gefärbt, zeigte, bei c = 4,9, $[\alpha]_D^{20} = +5{,}75^0$ und 85,2 Proz. Zucker; 10 ccm der Lösung brauchten 25,3 ccm $^n/_{10}$-Chlorwasserstoff zur Neutralisation, anstatt 27,4 ccm berechnet. Es ist also nur etwa 8 Proz. des Ammoniaks, wohl zur Sättigung der gebildeten C_6-Saccharinsäuren, aufgebraucht worden. Hiernach wirkt Ammoniak ganz wie Spuren Ätzalkalien auf die Zuckerarten ein.

Verhalten von Traubenzucker bzw. Fruchtzucker gegen Natriumcarbonat und -bicarbonat.

7. Eine verschlossen gehaltene Lösung von 25 g d-Glucose und 14,32 g Na_2CO_3 (2 Äquiv.) in 75 ccm Wasser wurde 62 Tage lang stehen gelassen. Die auf 500 ccm gebrachte, schwach gelbliche Lösung gab $[\alpha]_D^{20} = +16^0$ und 80,7 Proz. Zucker; 5 ccm derselben brauchten 26,73 ccm $^n/_{10}$-Chlorwasserstoff zur Neutralisation, folglich waren noch 14,17 g Na_2CO_3 in der Gesamtlösung vorhanden. Die Hauptlösung wurde nun mit 50 ccm über die zur Neutralisation nötige Menge normaler Schwefelsäure versetzt, dann auf einen Liter gebracht und 7 Stunden auf dem siedenden Wasserbade digeriert; $[\alpha]_D^{20}$ wurde dabei kaum geändert, + 16,4°, während der Zuckergehalt der Lösung ganz bedeutend, bis auf 92,9 Proz., stieg — mithin war erhebliche Polysaccharidbildung eingetreten. Der Überschuß an H_2SO_4 wurde nun durch Zusatz von Ätzbaryt bei Gegenwart von Essigsäure beseitigt, das Filtrat dann in üblicher Weise

Digitized by Google

von Wasser usw. befreit und das im Rückstand vorhandene Na_2SO_4, berechnet 19,2 g, aus konz. wäßriger Lösung durch Zusatz von Alkohol gefällt; 17,92 g nach dem Trocknen im Vakuum. Das nun in dem wäßrig alkoholischen Filtrat vorhandene Zuckergemisch wurde mit 21 g Brom und 200 ccm Wasser 7 Tage lang oxydiert und gab dann endlich eine optisch-inaktive Lösung, worin, bei Annahme c = 5, noch 23,8 Proz. Zucker und 63,56 Proz. C_6-Lactone gefunden wurden. Sie nahm nun nach $7^1/_2$ stündigem Digerieren bei 60° 4,34 g, anstatt 4,46 g berechnet, $CaCO_3$ auf; zweimalige Fällung aus konz. wäßriger Lösung mit Alkohol lieferte 17,05 g im Vakuum getrocknete, krystallinische Kalksalze, $[\alpha]_D^{20°} = + 6{,}46°$, mit 12,54 Proz. CaO-Gehalt, nebst 6,65 g Ketosen (absolut alkoholischer Auszug), $[\alpha]_D^{20°} = - 28{,}6°$, mit 63,2 Proz. Zuckergehalt; 0,665 g dieser Ketosen nahmen in verdünnter wäßriger Lösung bei Gegenwart von 14,6 ccm $^n/_{10}$-Natriumhydroxyd nach einstündigem Stehen bei 20° nur 1 ccm desselben auf. Die Behandlung von 16,4 g der Kalksalze mit 4,63 g Oxalsäure und darauffolgendes Digerieren des Filtrats mit Cinchonin usw. gab im ganzen 24,84 g reines d-gluconsaures Cinchonin, entsprechend 9,01 g $C_6H_{10}O_6$; die in Alkohol löslichen Cinchoninsalze lieferten andererseits nur 3,2 g Lactongemisch, $[\alpha]_D^{20°} = + 26{,}56°$, zurück.

8. Ein genau wie 7. mit 25 g d-Fructose ausgeführter Versuch gab nach 62 Tagen eine gelbrote Lösung, $[\alpha]_D^{20°}$, bei c = 5, $= - 15{,}9°$, mit 82,8 Proz. Zucker; 5 ccm derselben brauchten 26,68 ccm $^n/_{10}$-Chlorwasserstoff zur Neutralisation — mithin waren noch 14,14 g Na_2CO_3 in der Gesamtlösung vorhanden. Der Zuckergehalt der Lösung stieg aber in diesem Falle nach 7 stündiger Hydrolyse bei 100° mit $^n/_{20}$-H_2SO_4 nur auf 85,6 Proz. Das Zuckergemisch wurde darauf nach Abscheidung von 18,07 g $NaSO_4$, berechnet 19,2 g, mit 22 g Brom und 200 ccm Wasser 7 Tage lang oxydiert; die endlich zurückgewonnene Lösung, 500 ccm, gab $[\alpha]_D^{20°} = - 8°$ bzw. 35,7 Proz. Zucker

Digitized by Google

und 42,7 Proz. $C_6H_{10}O_6$. Sie nahm dann nach $7^1/_2$ stündigem Digerieren bei 60° 2,85 g, anstatt 3 g berechnet, $CaCO_3$ auf. Die zweimal gefällten Kalksalze, 13 g mit 10,5 Proz. CaO, lieferten 11,61 g d-gluconsaures Cinchonin, entsprechend 4,22 g $C_6H_{10}O_6$, und 2,13 g reines d-mannonsäures Brucin.

9. Eine verschlossen gehaltene Lösung von 25 g d-Glucose und 7,16 g Na_2CO_3 (1 Äquiv.) in 75 ccm Wasser war nach 75 Tagen gelb gefärbt und zeigte $[\alpha]_D^{20} = +19{,}6°$ und 95,2 Proz. Zucker — mithin fand im Vergleich mit 7. eine auffallend geringe Polysaccharidbildung statt. Ein ganz analog, nur mit der Hälfte weniger Na_2CO_3, 3,58 g ($^1/_2$ Äquiv.), ausgeführter Versuch war nach 75 Tagen kaum sichtbar gelblich gefärbt und gab $[\alpha]_D^{20} = +25{,}6°$ und 96,1 Proz. Zucker.

10. Zwei ganz analog wie 9. mit 25 g d-Fructose und 7,16 g (a) bzw. 3,58 g (b) Na_2CO_3 in 75 ccm Wasser ausgeführte Versuche zeigten nach 75 Tagen a) eine rotgelbe Färbung mit $[\alpha]_D^{20} = -10{,}8°$ (man vgl. Nr. 8) und 89,3 Proz. Zucker, b) eine gelbliche Lösung mit $[\alpha]_D^{20} = -20°$ und 91,8 Proz. Zucker.

11. Eine verschlossen gehaltene Lösung von 25 g Lävulose und 41,46 g Kaliumbicarbonat (3 Äquiv.) in 200 ccm Wasser war nach 63 Tagen schwach gelb gefärbt und zeigte, bei c = 5, $[\alpha]_D^{20} = -92{,}2°$ und 93,3 Proz. Zucker; 5 ccm der Lösung brauchten 41,5 ccm $^n/_{10}$-Chlorwasserstoff, anstatt 41,7 ccm berechnet, zur Neutralisation des noch vorhandenen $KHCO_3$.

12. Ein ganz analog wie 11. mit 25 g d-Glucose usw. ausgeführter Versuch zeigte nach 63 Tagen eine kaum sichtbare Gelbfärbung und $[\alpha]_D^{20} = +51{,}2°$ bzw. 99,5 Proz. Zucker.

Die Überführung von Traubenzucker und Fruchtzucker in die entsprechenden Polymeren.

1. Eine verschlossen gehaltene Lösung von 25 g d-Fructose und 33 g essigsaurem Kalk (3 Äquiv.) in 200 ccm Wasser war nach 63 Tagen ganz schwach gelblich gefärbt, gab $[\alpha]_D^{20} = -92{,}5°$ und nur 75,8 Proz.

Digitized by Google

Zucker; Zusatz der berechneten Menge Oxalsäure, 24,4 g, und darauffolgendes 10 Minuten langes Digerieren auf dem siedenden Wasserbade lieferte ein Filtrat, in welchem jetzt $[\alpha]_D^{20}$ auf $-82{,}4^0$ gefallen, während der Zuckergehalt auf 93,3 Proz. gestiegen war. Da der zurückgewonnene Zucker, 24,55 g, nach seiner Auflösung in 125 ccm absolutem Alkohol selbst beim Impfen bis jetzt nicht herauskrystallisierte, war wohl die Lävulose durch eine geringe Menge α- und β-d-Galtose nebst Pseudofructose verunreinigt (s. o.).

2. Ein genau wie 1. mit 25 g d-Glucose usw. ausgeführter Versuch war nach 63 Tagen kaum merklich gelb gefärbt, gab $[\alpha]_D^{20} = +54{,}4^0$ und 82,1 Proz. Zucker. Zusatz von 24,4 g Oxalsäure usw. ergab $[\alpha]_D^{20} = +52{,}6^0$ und 98,5 Proz. Zucker; der Rückstand, in 12,5 ccm Wasser und 80 ccm Alkohol aufgelöst, gab beim Impfen nach 24 Stunden 17,13 g reine d-Glucose, Schmelzp. 156°.

3. Eine verschlossen gehaltene Lösung von je 12,5 g Traubenzucker und Fruchtzucker nebst 33 g essigsaurem Kalk (3 Äquiv.) in 200 ccm Wasser war nach 63 Tagen schwach gelblich gefärbt, zeigte $[\alpha]_D^{20} = -19{,}2^0$ und nur 75,75 Proz. Zucker — was entschieden auf die Gegenwart (vgl. 1. und 2.) eines gemischten Polysaccharids hindeutet. Zusatz von 24,4 g Oxalsäure und darauffolgendes fünfstündiges Digerieren bei 100° gab $[\alpha]_D^{20} = -15{,}6^0$ und 93,5 Proz. Zucker.

4. Eine Lösung von 5 g d-Fructose und 3 g essigsaurem Kalk (1,5 Äquiv.) in 50 ccm Wasser wurde fortwährend 24 Stunden lang unter Rückfluß in einem zwischen 70—75° gehaltenen Bade erwärmt; die Lösung war am Ende rotgelb gefärbt, zeigte $[\alpha]_D^{20} = -78{,}6^0$ und 87 Proz. Zucker. Es fand — nach Zusatz von 2,2 g Oxalsäure, Verdünnung des Filtrats auf 500 ccm unter vorherigem Zusatz von 10 ccm Essigsäure und darauffolgendem fünfstündigem Digerieren unter Rückfluß bei 100° — ein Heruntersinken von $[\alpha]_D^{20}$ auf $-72{,}8^0$ und eine Steigung des Zuckergehalts auf 90 Proz. statt.

Digitized by Google

5. Eine Lösung von 5 g d-Glucose und 3 g essigsaurem Kalk (1,5 Äquiv.) in 50 ccm Wasser wurde nach 19stündigem Erwärmen in einem zwischen 70° und 75° gehaltenen Bade gelb gefärbt, zeigte $[\alpha]_D^{20} = +48{,}4°$ und 93,5 Proz. Zucker. Die weitere Behandlung mit 2,2 g Oxalsäure und 10 ccm Essigsäure, wie unter 4., gab $[\alpha]_D^{20} = +47°$ und 99,5 Proz. Zucker.

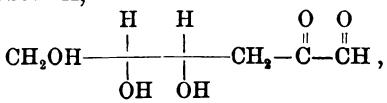
Die Polymerisation der einfachen Zuckerarten bei Gegenwart von Kalksalzen von organischen Säuren ist also offenbar, *genau wie in der Natur*, ein äußerst langsam stattfindender Vorgang; falls — wie ich annehme — hierbei größtenteils nur bimolekulare (s. Einleit. III) und schön krystallisierte, hoch schmelzende Polymere entstehen, welche gar nicht reduzierend auf Fehlingsche Lösung einwirken, so wird voraussichtlich ihre Isolierung und eventuelle Trennung von der größten Bedeutung werden. Einige derselben, mit je einem bzw. zwei tertiär gebundenen Hydroxylen, müssen dann bei der weiteren Behandlung mit Spuren Calciumhydroxyds in Anhydro-α-bis-aldoseketosen bzw. in bis-Anhydro-α-bis-ketosen übergeführt werden, von denen die Anhydro-α-bis-d-glucose-d-fructose mit Rohrzucker identisch sein wird (man vgl. Einleit. III). Da die Polymeren ferner noch außerordentlich leicht, selbst durch ganz verdünnte Essigsäure, in die Komponenten gespalten werden, so müssen sie, bzw. ihre entsprechenden Anhydroderivate bei der Trennung der einfachen Ketosen und Aldosen, sowie bei ihrer darauffolgenden Isolierung in festem, krystallisiertem Zustand die größte Hilfe leisten. Es sind deshalb selbstverständlich schon längst weitere Versuche im Gange, die Natur und Anzahl der aus einzelnen Pentosen und Hexosen, bzw. aus zweckmäßig gewählten Gemischen derselben mit ameisensaurem bzw. essigsaurem Kalk entstehenden Polysaccharide festzustellen.

Über das Verhalten von d-Glucose, d-Mannose bzw. d-Fructose gegen Bleihydroxyd bzw. essigsaures Blei.

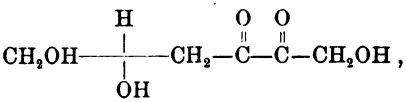
Aus Gründen, die schon genügend in der Einleitung IV

Digitized by Google

und oben unter d-Galaktose hervorgehoben worden sind, ist bei der Einwirkung der soeben genannten Reagenzien auf die einzelnen Zuckerarten der d-Glucosereihe neben Harzbildung 1. eine gegenseitige Umwandlung von d-Mannose, d-Glucose bzw. von d-Fructose, d-Pseudofructose und 2. eine Überführung eines so gebildeten Zuckerpaares in das entsprechende, wohl nicht gärfähige ortho-d-Glucoson A,

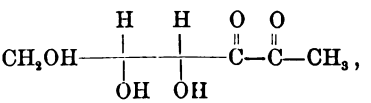


bzw. in das ortho-d-Glucoson B,

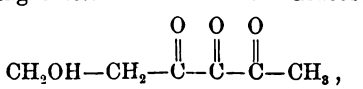


zu erwarten. Die von Lobry de Bruyn und van Ekenstein aus Lävulose mittelst Bleihydroxyds erhaltene, nicht gärfähige Glutose[1]) bestand hiernach aus dem ortho-d-Glucoson B und wird bei der Behandlung mit ganz verdünntem Ätzalkali sofort durch eine Benzil-

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**, 274—278 (1897). Das ortho-d-Glucoson C,



aus α- und β-d-Glutose, bzw. das hieraus durch ganz ähnliche weitere Umlagerung entstehende bis-ortho-d-Glucoson C′,



spielen nach meiner Ansicht die *wesentliche* Rolle bei der alkoholischen Gärung, sowie auch bei der Umwandlung der Hexosen mittelst Enzymen usw. in dl-Milchsäure [vgl. diese Annalen **298**, 301 bis 309 (1897); **357**, 285, 302, 305 und 312 (1907); **376**, 5 (1910)]. Es ist daher selbstverständlich meine Absicht, das Verhalten der einzelnen Glieder der d-Glucose- sowie der d-Galaktosereihe bzw. der hieraus entstehenden ortho-Hexosone A, B, C und C′ gegen Mikroorganismen bzw. Enzyme in der nächsten Zeit gründlich zu untersuchen.

Digitized by Google

säureumlagerung in ein Gemisch von α- und β-d-Isosaccharinsäuren[1]) übergehen. Die folgenden Versuche sind deshalb selbstverständlich nur als Vorläufer einer erschöpfenden Untersuchung in dieser Richtung zu betrachten.

1. Eine Lösung von 25 g Lävulose in 650 ccm Wasser wurde mit 2 g Bleihydroxyd 8 Stunden lang unter Umschütteln und Rückfluß auf dem kochenden Wasserbade erhitzt. Es trat starke Harzbildung ein; die Lösung bzw. der Niederschlag war am Ende stark dunkelrot gefärbt. Es wurde mit besonderer Sorgfalt auf die Gegenwart von Spuren Äthylalkohol und Kohlendioxyd, aber mit negativem Resultat, geprüft. Gefunden $[\alpha]_D^{20} = -9{,}68^0$ mit 69 Proz. Zucker.

2. Eine Lösung von 20 g Fruchtzucker in 40 ccm Wasser wurde 25 Stunden lang in einem zwischen 60 bis 70° gehaltenen Bade erhitzt, indem 0,1 g Bleihydroxyd fünfmal, d. h. im ganzen $^1/_{13}$ Äquiv., wie folgt: anfangs, nach 5, 6, 11 und 14 Stunden hinzugesetzt wurde. Es trat immer noch bedeutende Harzbildung ein, und die dunkelrot gefärbte Lösung gab $[\alpha]_D^{20} = -48{,}75^0$ und 81,5 Proz. Zucker.

3. Eine Lösung von 5 g Lävulose in 50 ccm Wasser wurde mit 0,5 g Bleihydroxyd ($^1/_7$ Äquiv.) 22 Stunden lang in einem zwischen 60—65° gehaltenen Bade erwärmt; die rotgelbe Lösung gab, nach der Beseitigung des Bleis mit Schwefelwasserstoff, $[\alpha]_D^{20} = -24^0$ und 73 Proz. Zucker. Zusatz von Essigsäure bis zur $2^1/_2$ prozentigen Lösung und darauffolgendes fünfstündiges Digerieren bei 100° unter Rückfluß gab $[\alpha]_D^{20} = -23^0$ und 71 Proz. Zucker — mithin war keine Polysaccharidbildung eingetreten.

4. Eine Lösung von 5 g d-Glucose und 5,5 g essigsaurem Blei (1 Äquiv.) in 50 ccm Wasser wurde 19 Stdn. lang ununterbrochen in einem zwischen 70—75° gehal-

[1]) Diese Annalen **376**, 55—57 (1910); vgl. **357**, 306 (1907).

Digitized by Google

tenen Bade erwärmt; es trat am Ende rotgelbe Färbung ein, und es hatte sich eine kleine Menge eines gelben Niederschlags abgeschieden. Das Blei wurde mittelst H_2S entfernt, das gelbliche Filtrat gab $[\alpha]_D^{20} = +34{,}5^0$ und 78,74 Proz. Zucker. Die optischen Eigenschaften und der Zuckergehalt der Lösung blieben, nach fünfstündiger Hydrolyse bei 100° unter vorherigem Zusatz von Essigsäure bis zur $2^1/_2$ prozentigen Konzentration, völlig unverändert.

5. Eine Lösung von 5 g d-Glucose und 5,5 g essigsaurem Blei in 50 ccm Wasser wurde ununterbrochen 7 Tage lang in einem zwischen 50—60° gehaltenen Bade digeriert; es trat am Ende Gelbfärbung und eine kleine Menge eines flockigen, gelblichen Niederschlags auf. Das Blei wurde mit H_2S in der Kälte entfernt, und das Filtrat gab dann $[\alpha]_D^{20} = +35{,}6^0$ mit 83,3 Proz. Zucker: ein ganz analog mit 5 g d-Glucose usw. ausgeführter Versuch, wobei aber anfangs auch noch 2 g reine Essigsäure zugegen waren, gab nach einer Woche immer noch Gelbfärbung mit Spuren eines gelblichen Niederschlags. Da aber $[\alpha]_D^{20}$, bzw. der Zuckergehalt der Lösung, sich als $+52{,}2^0$, bzw. 95,2 Proz. herausstellten, fand offenbar nur eine sehr geringe Veränderung in diesem Falle statt. Höchstwahrscheinlich sind bei der Anwendung von basischem Bleiacetat bei 30—40° noch viel günstigere Resultate zu erhalten.

6. Eine Lösung von 5 g d-Mannose und 5,5 g essigsaurem Blei in 50 ccm Wasser wurde 4 Tage lang in einem zwischen 50° und 60° gehaltenen Bade erwärmt; es trat am Ende Gelbfärbung und eine geringe Abscheidung eines braunen Niederschlags auf. Nach der üblichen Beseitigung des Bleis mit H_2S und der freigesetzten Essigsäure durch wiederholtes Abdestillieren unter 15 mm Druck unter Zusatz von Wasser, wobei ein kleiner Verlust stattfand, wurde endlich 4,25 g gelblicher Sirup, $[\alpha]_D^{20}$, bei $c = 4{,}25$, $= +2{,}1^0$, mit 82,6 Proz. Zucker zurückgewonnen; 0,425 g Substanz nahmen, nach einstündigem

Digitized by Google

Stehen bei 20° in verdünnter wäßriger Lösung mit 20 ccm $^n/_{10}$ Natriumhydroxyd, 2 ccm desselben unter Saccharinsäurebildung auf — mithin war ungefähr 7,62 Proz. ortho-d-Glucoson A vorhanden. Es muß aber zugegeben werden, daß dieser Versuch auch auf die Gegenwart von Lävulose hindeutet; sollte sich dies durch weitere Versuche als richtig herausstellen, so kann die Enolisierung der Zuckerarten unmöglich ausschließlich auf die Hydroxylionenkonzentration der angewandten Lösungen zurückgeführt werden.

7. Eine Lösung von 25 g Lävulose und 27,5 g essigsaurem Blei in 250 ccm Wasser wurde andauernd 6 Tage lang in einem bei 40—45° gehaltenen Bade erwärmt; es trat am Ende Gelbfärbung, aber kein Niederschlag auf; $[\alpha]_D^{20} = -66{,}6°$. Nach gründlicher Beseitigung des Bleis mit H_2S und der hierdurch freigemachten Essigsäure wurde schließlich ein süßer, schwach gelblich gefärbter Sirup, $[\alpha]_D^{20} = -63°$, mit 76,94 Proz. Zucker zurückgewonnen. Bei einstündigem Stehenlassen nahmen 0,5 g dieses Gemisches in viel Wasser bei Gegenwart von 20 ccm $^n/_{10}$-Natriumhydroxyd 2,6 ccm des Alkalis auf — mithin waren ungefähr 8,42 Proz. ortho-d-Glucoson B vorhanden.

C. *Die gegenseitige Umwandlung der drei Glieder der l-Xylose- bzw. der l-Arabinosereihe.*

1. Eine verschlossen gehaltene Lösung von 50 g l-Arabinose, Schmelzp. 150—160°, $[\alpha]_D^{20} = +104{,}5°$, und 8 g $Ba(OH)_2.8H_2O$ ($^1/_6$ Äquiv.) in 100 ccm Wasser war nach 45 Tagen tief dunkelrot gefärbt und zeigte $[\alpha]_D^{20} = +3{,}8$, mit nur 65 Proz. Zucker; es hatte offenbar starke Zuckerharz- und Polysaccharidbildung stattgefunden.

2. Ein ganz analog wie 1. mit 50 g l-Xylose, Schmelzp. 150°, $[\alpha]_D^{20} = +18{,}01°$, usw. ausgeführter Versuch gab nach 45 Tagen $[\alpha]_D^{20} = +2{,}6°$ und 65 Proz. Zucker.

Digitized by Google

3. Eine verschlossen gehaltene Lösung von 5 g l-Arabinose und 0,05 g CaO ($^1/_{19}$ Äquiv.) in 25 ccm Wasser war nach 40 Tagen stark alkalisch, bzw. gelb gefärbt, und zeigte $[\alpha]_D^{20} = +56{,}5°$. Ein zweiter Versuch mit 5 g l-Arabinose und 0,04 g CaO ($^1/_{23}$ Äquiv.) in 15 ccm Wasser war nach 40 Tagen noch alkalisch, aber nur schwach gelb gefärbt, und gab $[\alpha]_D^{20} = +63{,}3°$. Das nun in den vereinigten Lösungen vorhandene Calciumhydroxyd wurde mittelst Kohlendioxyds als $CaCO_3$ gefällt, und der nach Beseitigung des Wassers aus dem Filtrat gewonnene Rückstand durch Digerieren mit $^1/_2$ Liter absolutem Alkohol in 8,2 g lösliches Zuckergemisch, und in 2,2 g unlösliche, Polysaccharide enthaltende C_5-saccharinsaure Salze zerlegt. Die Oxydation des ersteren mit 10 g Brom und 80 ccm Wasser gab nach 3 Tagen, bei Annahme von c = 4,1, $[\alpha]_D^{20} = -25{,}4°$ und 17,5 Proz. Zucker bzw. 62,8 Proz. C_5-Lactone. Die darauffolgende Behandlung der kalten Lösung mit 0,877 g gepulvertem CaO und zweimalige Fällung der so gebildeten pentonsauren Kalksalze aus konzentrierter wäßriger Lösung mit Alkohol gab schließlich neben 1,3 g Ketosezucker, $[\alpha]_D^{20} = -7{,}5°$, mit nur 37,5 Proz. Zuckergehalt, 5,5 g Lactonsirup, $[\alpha]_D^{20} = -40°$. Letzterer bestand offenbar aus einem Gemisch von l-Arabonsäure-γ-lacton, $[\alpha]_D^{20} = -73°$, und l-Ribonsäure-γ-lacton, $[\alpha]_D^{20} = -18°$, denn er gab, nach dem Digerieren in wäßriger Lösung mit $CaCO_3$, durch Umkrystallisieren aus Wasser 3,3 g reines l-arabonsaures Calcium.

4. Eine kalte Lösung von 50 g l-Arabinose in 250 ccm Wasser wurde, unter Umschütteln, mit 0,25 g CaO ($^1/_{40}$ Äquiv.) versetzt und, sobald Lösung eintrat, in einem bei 70° gehaltenen Bade 1 Stunde lang erhitzt, wobei jede Spur von Calciumhydroxyd verschwand. Diese Operation wurde viermal durchgeführt; es sind also 10 Proz. der drei vorhandenen Pentosen in die entsprechenden zwei optisch-aktiven C_5-Metasaccharinsäuren[1]), bzw. in

[1]) Diese Annalen **376**, 17—29 (1907).

Digitized by Google

die d l-C_5-Isosaccharinsäure[1]), übergeführt worden. Es war aber unmöglich die so gebildeten saccharinsauren Kalksalze durch Fällung in üblicher Weise zuckerfrei zu erhalten. Die am Ende stark dunkelrot gefärbte Lösung zeigte $[\alpha]_D^{20} = +52{,}6^0$; es wurde endlich, durch Fällung mit Alkohol usw., eine Zerlegung, a) in 38,9 g alkohollösliches Zuckergemisch mit nur 0,2 Proz. CaO-Gehalt und in b) 10 g Polysaccharid- und Zuckerharz enthaltende Kalksalze erreicht. Die Krystallisation des Zuckergemisches a) aus 10 ccm Wasser und 100 ccm Alkohol gab, nach 2 Tagen, 15,05 g l-Arabinose, Schmelzp. 150 bis 160°, $[\alpha]_D^{20} = +102{,}9^0$, während aus dem Filtrat 24,8 g Zucker, $[\alpha]_D^{20} = +14^0$, zurückgewonnen wurden; die letzteren wurden dann mit 25 g Brom und 150 ccm Wasser 6 Tage lang oxydiert. Die endlich auf 500 ccm gebrachte Lösung zeigte, bei Annahme von c = 4,8, $[\alpha]_D^{20} = -9{,}6^0$ bzw. 31,2 Proz. Zucker und 42 Proz. $C_5H_8O_5$-Lactone. Darauffolgende Behandlung in der Kälte mit 1,776 g CaO usw. lieferte schließlich 7,8 g Ketosezucker, $[\alpha]_D^{20} = -1{,}3^0$, mit nur 50 Proz. Zuckergehalt, und 15 g gefällte Kalksalze, bzw. hieraus 9,6 g Lactonsirup, $[\alpha]_D^{20} = -24{,}2^0$, welcher mit je 9,6 ccm Alkohol und Phenylhydrazin nur 4,95 g rohes l-Arabonsäurephenylhydrazid, Schmelzp. 200—205°, gab.

5. Eine verschlossen gehaltene Lösung von 200 g l-Arabinose und 1,556 g CaO ($^1/_{24}$ Äquiv.) war nach 49 Tagen noch alkalisch und nur schwach gelb gefärbt; $[\alpha]_D^{20} = +65^0$. Der Kalk wurde durch Zusatz von 3,5 g Oxalsäure beseitigt, und der endlich aus dem Filtrat gewonnene Rückstand durch Umkrystallisation aus 35 ccm Wasser und 250 ccm Alkohol von 102,8 g l-Arabinose, Schmelzp. 155—158°, befreit. Das übrigbleibende Zucker- und C_5-Saccharingemisch, 95,5 g, gab $[\alpha]_D^{20} = +22{,}24^0$,

[1]) Inzwischen mit synthetischer Formose und achtfach normaler Natronlauge ausgeführte Versuche deuten ganz entschieden auf eine Bildung von d l-C_5-Isosaccharin- bzw. von d l-α-Methylglycerinsäure hin.

Digitized by Google

und enthielt nur 52,7 Proz. Zucker; der Zuckergehalt, bzw. $[\alpha]_D^{20}$ der Lösung erhöhte sich auf 63,3 Proz. bzw. $+28^0$ nach $7^1/_2$ stündiger Hydrolyse mit 10 Teilen $^n/_{20}$-Schwefelsäure auf dem siedenden Wasserbade, wobei auch ein starker Geruch nach Furfurol auftrat. Es war also zweifellos Polysaccharidbildung eingetreten. Eine darauffolgende Oxydation des Gemisches mit 85 g Brom und 700 ccm Wasser zeigte, nach 7 Tagen, die Gegenwart von noch 15 Proz. Ketosezucker.

6. Eine verschlossen gehaltene Lösung von 5 g l-Xylose und 0,05 g CaO ($^1/_{19}$ Äquiv.) in 25 ccm Wasser war nach 40 Tagen alkalisch, gelb gefärbt und zeigte $[\alpha]_D^{20} = +8{,}8^0$; ein zweiter Versuch mit 5 g l-Xylose und 0,04 g CaO ($^1/_{23}$ Äquiv.) in 15 ccm Wasser war, nach 40 Tagen, alkalisch, nur schwach gelb gefärbt, und gab $[\alpha]_D^{20} = +11{,}4^0$. Das nun in den vereinigten Lösungen vorhandene Calciumhydroxyd wurde mittelst Kohlendioxyds als $CaCO_3$ gefällt, und der nach Beseitigung des Wassers aus dem Filtrat gewonnene Rückstand mit 1 Liter absolutem Alkohol in 8,85 g lösliches Zuckergemisch und in 1,8 g unlösliche, Polysaccharide enthaltende Kalksalze zerlegt. Die Oxydation der Zucker mit 10 g Brom und 80 ccm Wasser gab, nach 3 Tagen, bei $c = 4{,}425$, $[\alpha]_D^{20} = +9^0$, bzw. 22,5 Proz. Zucker und 57,2 Proz. C_5-Lactone. Die darauffolgende Behandlung der kalten Lösung mit 0,86 g CaO und zweimalige Fällung der so gebildeten C_5-Kalksalze gab schließlich, neben 1,5 g Ketosezucker, $[\alpha]_D^{20} = +4^0$, mit nur 45 Proz. Zuckergehalt, 5,5 g Lactonsirup, $[\alpha]_D^{20} = +40^0$, woraus mittelst Bromwasserstoffs und Cadmiumcarbonats im ganzen 6,9 g l-Xylonsäure-Cadmiumbromiddoppelsalz erhalten wurden.

7. Eine Lösung von 50 g l-Xylose in 250 ccm Wasser wurde viermal. mit je 0,25 g CaO ($^1/_{40}$ Äquiv.) bei 70°, genau wie bei 4., behandelt. Die am Ende tief dunkelrot gefärbte neutrale Lösung zeigte $[\alpha]_D^{20} = +8{,}6^0$. Einmaliges Digerieren des von Wasser befreiten Rückstandes, 53 g, mit 1 Liter absoluten Alkohols entzog 41 g Zucker-

Digitized by Google

gemisch; der noch unlösliche Teil, 12 g, gab beim Lösen in 12 ccm heißem Wasser, auf Zusatz von 60 ccm Alkohol, 6,5 g Kalksalze mit nur 8,15 Proz. CaO-Gehalt: hierzu kamen dann später noch 2,5 g Kalksalze mit nur 4,24 Proz. CaO-Gehalt. Dieselben lieferten endlich mit 0,215 g Oxalsäure usw. 6,4 g Lactone, $[\alpha]_D^{20} = +11^0$, mit 37,5 Proz. Zuckergehalt! Das Gesamtzuckergemisch, löslich in Alkohol, betrug schließlich 44 g, enthielt noch 0,3 Proz. CaO und gab bei der Oxydation mit 50 g Brom und 400 ccm Wasser, nach 6 Tagen, bei $c = 4{,}4$, $[\alpha]_D^{20} = +8{,}4^0$, bzw. 17,5 Proz. Ketosezucker und 55 Proz. C_5-Lactone. Die in üblicher Weise dargestellten und zweimal gefällten Kalksalze, 32 g mit 13,1 Proz. CaO, gaben 23,8 g Lactone, $[\alpha]_D^{20} = +47^0$, woraus, mittelst $CdCO_3$ und HBr, 37,4 g reines l-Xylonsäure-Cadmiumbromiddoppelsalz, entsprechend 14,4 g $C_5H_8O_5$, erhalten wurden. Das wäßrige Filtrat lieferte, nach Beseitigung des Broms und Cadmiums, nur 4 g rohes d-Lyxonsäurelacton, $[\alpha]_D^{20} = +24^0$.

Es sind bis jetzt noch keine Versuche mit Pentosen und Natriumcarbonat oder -bicarbonat, bzw. essigsaurem Kalk oder Blei, ausgeführt worden; man wird dabei wohl ganz analoge Resultate wie mit den Hexosen erhalten.

D. *Die gegenseitige Umwandlung der sechs Glieder der d-Maltose-, bzw. der d-Lactosereihe.*

Die Tatsache, daß man aus Milch-, sowie auch aus Malzzucker mittelst Calciumhydroxyds eine große Menge von α- und β-d-Isosaccharin erhält, kann, wie schon im experimentellen Teil I, F, hervorgehoben wurde, *nur* durch eine intermediäre Umwandlung dieser Zuckerarten — durch eine 1,2-Enolisierung usw. — in die isomeren Bisaccharide, die γ-d-Glucosido- bzw. γ-d-Galaktosido-d-fructose usw., erklärt werden. Die folgenden vorläufigen Versuche mit Malz- und namentlich mit Milchzucker und $^1/_{20}$ Äquivalent Calciumhydroxyd beweisen, daß hierdurch eine solche Umwandlung stattfindet, aber

Digitized by Google

es wird wohl noch einige Zeit vergehen, ehe es mir gelingt, alle sechs theoretisch möglichen Bisaccharide in jeder Reihe in reinem, krystallisiertem Zustand zu isolieren.

1. Eine verschlossen gehaltene Lösung von 200 g d-Lactosehydrat, Schmelzp. 205—206°, $[\alpha]_D^{20°} = +52{,}5°$, mit 71,64 Proz. Zuckergehalt, und 0,775 g CaO ($^1/_{20}$ Äquiv.) in 600 ccm Wasser war nach 49 Tagen gelb gefärbt und schwach alkalisch; $[\alpha]_D^{20°} = +38{,}12°$. Das Calcium wurde in der Kälte mit 1,744 g Oxalsäure gefällt, das Wasser dann aus dem Filtrat bis zum Gesamtgewicht von 400 g, bei 15 mm Druck, abdestilliert und darauf 200 ccm Alkohol, mit Impfen, hinzugesetzt; es schieden sich 145,65 g reines Lactosehydrat ab. Das Filtrat gab 57 g Zuckergemisch zurück, woraus, beim Auflösen in 35 ccm Wasser und 100 ccm Alkohol, noch 14,23 g Milchzuckerhydrat sich in Krystallen abschieden; eine Wiederholung dieser Operation lieferte endlich, nach 4 Monate langem Stehenlassen, nur noch 2,85 g d-Lactosehydrat. Die übrigbleibenden, in wäßrigem Alkohol leicht löslichen, gummiartigen Bisaccharide, 36,4 g, zeigten jetzt $[\alpha]_D^{20°} = -22{,}6°$, mit nur 59,73 Proz. Zuckergehalt. Höchstwahrscheinlich lag nicht nur ein Gemisch der sechs Bisaccharide der d-Lactosereihe, sondern auch noch Polymerisations- und Kondensationsprodukte derselben nebst Zuckerharzen und Galaktosidosaccharinsäuren vor.

2. Ein ganz analog wie 1. mit 200 g d-Maltosehydrat (Schmelzp. 115—125°, $[\alpha]_D^{20°} = +131{,}1°$, mit 58,46 Proz. Zucker) usw. ausgeführter Versuch war nach 49 Tagen tief dunkelgelb gefärbt und zeigte $[\alpha]_D^{20°} = +113{,}5°$. Das nach Beseitigung des Calciums mit 1,744 g Oxalsäure usw. zurückgewonnene Zuckergemisch gab, durch Lösen in 75 ccm Wasser und 200 ccm Alkohol, 91 g unveränderte Krystalle von Malzzuckerhydrat; eine Lösung des übrigbleibenden Ölgemisches, 109 g, in 35 ccm Wasser und 100 ccm Alkohol ist gegenwärtig, nach 4 Monate langem Stehenlassen, wohl durch die Abscheidung einer zweiten Fraktion Malzzuckers wieder vollkommen fest geworden.

Digitized by Google

Bei der Ausführung dieser langen Arbeit, welche auch gewissermaßen mein Arbeitsprogramm für das nächste Dezennium enthält[1]), bin ich in den ersten 2 Jahren von Hrn. Dr. Ernest Anderson und in dem letzten Jahre von Hrn. Dr. F. W. Upson in sehr begeisterter und in ganz besonders hingebender Weise unterstützt worden; ich möchte deshalb auch hier noch den genannten Herren hierfür meinen wärmsten Dank aussprechen.

[1]) Vgl. diese Annalen 298, 374 (1897).

(Geschlossen den 15. März 1913.)

Digitized by Google

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google